

**HERSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG
UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON PIEZOKERAMIK AUS SYNTHETISCHEN
P Z T - ROHSTOFFEN**

vorgelegt von
Ellen Ruth Wannemacher

Erlangen 1980

1980 № 361



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**HERSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG
UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON PIEZOKERAMIK AUS SYNTHETISCHEN
P Z T - ROHSTOFFEN**

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Ellen Ruth Wannemacher

Erlangen 1980



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung :	18. Juni 1980
Tag der Promotion :	30. Juli 1980
Dekan :	Professor Dr. H. Niemann
Berichterstatter :	Professor Dr. H.J. Oel Professor Dr. H. Hausner

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. PIEZOELEKTRIZITÄT IN POLYKRISTALLINER KERAMIK	3
2.1 Piezoelektrischer Effekt	3
2.2 Ferroelektrischer Effekt	3
2.3 Piezoelektrische Keramik	7
2.3.1 Polarisierung	7
2.3.2 Elektrische Eigenschaften	8
2.3.2.1 Dielektrische Eigenschaften	9
2.3.2.2 Piezoelektrische Eigenschaften	9
2.3.3 Stoffsysteme	10
2.3.3.1 Bleizirkonat-titanat ("PZT")	11
3. HERSTELLUNG VON PZT - ROHSTOFFEN	14
3.1 Konventionelle Herstellung	14
3.2 Synthetische Herstellung	15
3.2.1 Allgemeiner Überblick	15
3.2.2 Verfahren zur Herstellung von PZT	19
4. EXPERIMENTELLES	21
4.1 Probenherstellung	21
4.1.1 Abscheidung aus der Lösung	21
4.1.2 Calcination	24
4.1.3 Formgebung	24
4.1.4 Sintern	25
4.1.5 Polarisierung	27

	Seite
4.2 Untersuchungsmethoden	28
4.2.1 Phasenanalyse	28
4.2.1.1 Chemische Analyse	28
4.2.1.2 Thermoanalyse	29
4.2.1.3 Röntgenanalyse	29
4.2.2 Charakterisierung der PZT - Rohstoffe	30
4.2.2.1 Pulvermorphologie	31
4.2.2.2 Teilchengrößenverteilung	31
4.2.2.3 Kristallitgrößenverteilung	32
4.2.3 Charakterisierung der PZT - Keramik	34
4.2.3.1 Dichte	34
4.2.3.2 Mikrogefüge und Korngröße	34
4.2.3.3 Elektrische Messungen	35
4.3 Experimentelles Flußdiagramm	38
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	40
5.1 Chemikalien	40
5.1.1 Chemische Analyse	40
5.1.2 Diskussion	42
5.2 PZT - Rohstoffe	43
5.2.1 Zwischenprodukte	43
5.2.1.1 Chemische Analyse	43
5.2.1.2 Zusammensetzung der Zwischenprodukte	44
5.2.1.3 Phasenbestand	46
5.2.1.4 Thermische Zersetzung	48
5.2.2 Endprodukte	50
5.2.2.1 Phasenbestand	50
5.2.2.2 Kristallitgrößenverteilung	52
5.2.2.3 Teilchengrößenverteilung und Pulvermorphologie	54
5.2.2.4 Einfluß der Herstellungsverfahren auf die Pulvereigenschaften	58
5.2.2.5 Chemische Analyse	61
5.2.2.6 Stöchiometrie und Reproduzierbarkeit	62
5.2.2.7 Auswahl der Rohstoffe für die Sinterversuche	64

	Seite
5.3 PZT - Keramik	65
5.3.1 Formgebung	65
5.3.1.1 Vorversuche	65
5.3.1.2 Rohdichten	67
5.3.2 Sinterverhalten	68
5.3.2.1 Sinterdichte	68
5.3.2.2 Mikrogefüge	70
5.3.3 Einfluß der Pulvereigenschaften auf das Formgebungs- und Sinterverhalten	75
5.3.4 Phasenbestand	82
5.3.5 Elektrische Eigenschaften	84
5.3.5.1 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0, \tan \delta$	84
5.3.5.2 k_p	88
5.3.6 Einfluß der chemischen Zusammensetzung und des Mikrogefüges auf die elektrischen Eigenschaften der Keramik	90
5.4 Vergleich konventionelles - synthetisches PZT	93
5.4.1 Rohstoffe	93
5.4.2 Keramik	95
6. ZUSAMMENFASSUNG	100
7. ANHANG	102
8. LITERATURVERZEICHNIS	110
9. VERZEICHNIS DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN	113

1. EINLEITUNG

Auf dem Gebiet der Piezokeramik hat seit der Entdeckung des ferroelektrischen Bariumtitanats in den 40 er Jahren eine intensive Forschung und Entwicklung eingesetzt.

Heute wird Piezokeramik Überwiegend aus Bleizirkonattitanat-Mischkristallen (PZT) hergestellt, die ein ausgeprägtes Maximum der piezoelektrischen Eigenschaften an der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal besitzen. Durch geringe Zusätze von Fremdstoffen (Dotierungen) kann dieses System dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden, wodurch sich viele Einsatzmöglichkeiten in der Technik ergeben.

Der Werkstoff wird mit den üblichen keramischen Fertigungsmethoden aus konventionellen Rohstoffen, die über eine Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen aus den Oxiden gewonnen werden, hergestellt. Die Güte der Piezokeramik kann dabei entscheidend durch die Rohstoffqualität und die Mikrogefügeentwicklung beeinflußt werden. Daher werden seit einigen Jahren Versuche unternommen, die Materialeigenschaften durch den Einsatz von synthetischen Rohstoffen und durch neue Sintertechnologien, wie z.B. Heiß-pressen, zu verbessern.

Synthetische Rohstoffe können entweder direkt aus der Gasphase oder indirekt in Form eines Zwischenproduktes aus einer Lösung gewonnen werden, das durch eine thermische Zersetzung in das Endprodukt überführt wird. Auf dieser Basis wurden bereits eine Vielzahl von Herstellungsverfahren entwickelt, die zu Rohstoffen mit reproduzierbarer Stöchiometrie, hoher chemischer Reinheit und einer verbesserten Homogenität und Sinterreaktivität führen sollen.

Bisher ist allerdings erst wenig über die Pulver, die bei diesen Prozessen entstehen, und über ihr Formgebungs- und Sinterverhalten bekannt. Für ein besseres Verständnis ist daher eine Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Herstellungsverfahren und Rohstoffeigenschaften und die Auswirkung auf die Verdichtung, das Mikrogefüge und die elektrischen Eigenschaften der Piezokeramik erforderlich.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Zusammenhänge an undotierten, synthetischen PZT-Rohstoffen, deren chemische Zusammensetzung mit 56 mol% PbZrO_3 in der Nähe der Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal liegt, untersucht.

Aus der Vielzahl von Verfahren werden zwei verschiedenartige Methoden ausgewählt - Sprühtrocknen und Acetontrocknen ("Liquid Drying") -, die sich zur Synthese von reinen und dotierten PZT-Rohstoffen im Labor- und eventuell auch im technischen Maßstab eignen. Bei der Weiterverarbeitung bietet sich nun ein interessanter Vergleich zwischen den beiden Pulvern an. Neben deren Herstellung sollen die Eigenschaften der Rohstoffe sowie ihr Formgebungs- und Sinterverhalten untersucht werden. Ob der Einsatz von synthetischen Rohstoffen zu einer Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Piezokeramik führt, wird durch einen abschließenden Vergleich mit konventionell hergestellter und heißgepresster Piezokeramik gezeigt.

2. PIEZOELEKTRIZITÄT IN POLYKRISTALLINER KERAMIK

2.1 Piezelektrischer Effekt

Der piezelektrische Effekt wurde 1880 von den Geschw. CURIE (1) an Quarz entdeckt:

die elastische Deformation eines Kristalls erzeugt auf den Kristalloberflächen elektrische Ladungen (direkter p.e. Effekt), während in einem elektrischen Feld eine Längenänderung des Kristalls erfolgt (inverser p.e. Effekt).

Piezelektrizität tritt in Kristallen auf, die kein Symmetriezentrum und eine zumindest teilweise heteropolare Bindung der Atome im Gitter besitzen. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so bewirkt eine elastische Deformation senkrecht zur polaren Achse des Kristalls eine Verschiebung der Gitterbausteine gegeneinander, und die resultierenden Dipolmomente treten an der Kristalloberfläche als scheinbare Ladungen auf.

Ein senkrecht zur polaren Achse angelegtes elektrisches Feld erzeugt eine Ausrichtung der positiven und negativen Ionen und damit eine Deformation des Gitters.

Die auftretenden Effekte sind dabei stets proportional zur aufgewendeten Energie.

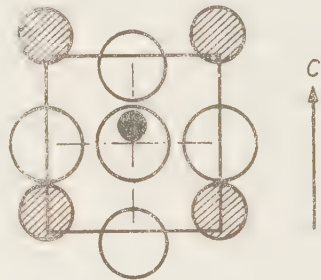
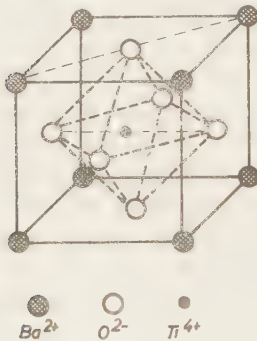
Piezelektrische Einkristalle, die orientiert zur polaren Achse geschnitten sind, werden zur Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie (oder umgekehrt) verwendet. Die Ausnutzung des Piezoeffekts in Keramik, in der die polaren Achsen der Kristalle beliebig orientiert sind, ist erst seit der Entdeckung von ferroelektrischen Materialien möglich.

2.2 Ferroelektrischer Effekt

Der ferroelektrische Effekt wurde erstmals in den 20 iger Jahren von VALASEK (2) an Seignettesalz festgestellt. Im Gegensatz zu piezelektrischen Kristallen, bei denen eine Dipolbildung durch Deformation oder ein elektrisches Feld induziert wird, entstehen in ferroelektrischen Stoffen unterhalb einer bestimmten Temperatur, der CURIE-Temperatur T_C , spontan orientierte Dipolmomente aufgrund einer Gitterverzerrung des Kristalls.

In den 40 iger Jahren wurde erstmals eine piezelektrische Keramik aus ferroelektrischem Bariumtitanat hergestellt:

BaTiO_3 kristallisiert oberhalb T_C im kubischen Perovskitgitter. In der Elementarzelle (Abb. 1a) sind die Bariumionen an den Ecken, das Titanion im Zentrum des Kubus und die Sauerstoffionen im Zentrum der Kubusflächen angeordnet. Jedes Titanion wird somit von einem Sauerstoffoktaeder, jedes Bariumion von einem Sauerstoffdodekaeder umgeben:



a: kubisches Perovskitgitter
oberhalb $T_C = 120^\circ\text{C}$

b: tetragonal verzerktes
Perovskitgitter (|| zur c-Achse)

Abb.1 a und b: Elementarzelle von BaTiO_3 (3)

Unterhalb der ferroelektrischen CURIE-Temperatur $T_C = 120^\circ\text{C}$ treten Strukturen niederer Symmetrie auf, bei Raumtemperatur ist die Elementarzelle längs der c - Achse tetragonal verzerzt (Abb. 1b).

Dabei verschieben sich die unterschiedlich geladenen Gitterbausteine der Elementarzelle aus ihrer Ursprungslage und durch die Trennung der Ladungsschwerpunkte entsteht ein elektrisches Dipolmoment. Die Dipolmomente mehrerer Elementarzellen werden gekoppelt, es entstehen Domänen ($\geq 1 \mu\text{m}$) mit einheitlicher Polarisationsrichtung $\vec{P}$. Die Größe der Domänen und die Orientierung der Momente regeln sich dabei so ein, daß der Kristall nach außen hin elektrisch neutral erscheint: $\sum_i \vec{P}_i = 0$.

In einem elektrischen Wechselfeld zeigen die Kristalle mit spontaner Dipolbildung unterhalb T_C eine ferroelektrische Hysterese (Abb. 2) :

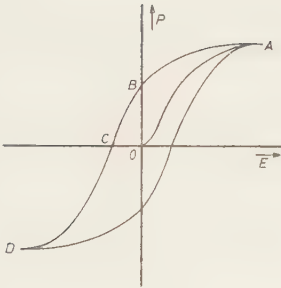


Abb. 2 : Ferroelektrische Hysterese
aus Polarisation P und
elektrischem Feld E (3)

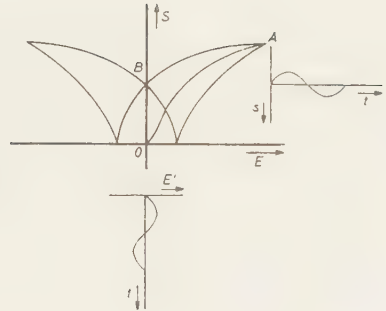


Abb. 3 : Mechanische Hysterese
aus Wechseldeformation S
und elektrischem Feld E (3)

Die Polarisation verläuft dabei nicht proportional zur elektrischen Feldstärke, sondern längs der Kurve O-A bis zum Punkt A, hier sind alle Dipole parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet. Nach Abschalten des Feldes bleibt die Ausrichtung der Dipole bis zu einem gewissen Grad, der remanenten Polarisation P_{rem} in Punkt B erhalten. Die Vektorsumme der Dipole wird dadurch ungleich Null: $\sum_i \vec{P}_i \neq 0$.

Die remanente Polarisation kann nur durch ein entsprechendes Gegenfeld rückgängig gemacht werden, man bezeichnet den Betrag als Koerzitivfeldstärke (Punkt C). Bei weiterer Steigerung der Feldstärke drehen sich die Polarisationsrichtungen um, bis auch hier wieder im Punkt D alle Dipole parallel ausgerichtet sind. Bei Umkehrung des Feldes gelangt man wieder zum Punkt A, hier schließt sich die Hystereseschleife. Die Kurve O-A ("jungfräuliche Kurve") wird demzufolge nur einmal durchlaufen.

Im elektrischen Wechselfeld erfährt der Kristall gleichzeitig eine ebenfalls mit Hysterese behaftete Änderung seiner Form. In Abb. 3 ist die Deformation $S = \Delta l/l$ gegen das deformierende Feld E aufgetragen ("Schmetterlingskurve"). Die Koppelung von remanenter Polarisation (Punkt B in Abb. 2) und remanenter Deformation (Punkt B in Abb. 3), die in einer Keramik durch einen Polarisationsvorgang in einem hohen elektrischen Gleichfeld erreicht wird, gibt die Erklärung des Piezoeffekts in ferroelektrischer Keramik. Nach der Polarisation, die Polarisationsrichtung entspricht dann der polaren Achse eines piezoelektrischen Kristalls, kann man in der Piezokeramik durch ein "kleines" elektrisches Feld E' eine elastische Deformation S und umgekehrt durch eine "geringe" aufgezwungene Deformation s ein elektrisches Feld erzeugen.

Zur Herstellung von piezoelektrischer Keramik werden Überwiegend ferroelektrische Materialien verwendet, die wie BaTiO_3 im Perovskitgitter auskristallisieren ("ABO₃ - Konvention").

Nach GOLDSCHMIDT tritt die Perovskitstruktur bei passenden Verhältnissen der Ionenradien r_A , r_B und r_O auf, wenn der Toleranzfaktor t in Gleichung (1) einen Wert zwischen 0.8 und 1.1 besitzt:

$$t = r_A + r_B / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1)$$

wobei

$$\left. \begin{array}{l} r_A = \text{Ionenradius von } A^{n+} \\ r_B = \text{Ionenradius von } B^{m+} \\ r_O = \text{Ionenradius von } O^{2-} \end{array} \right\} m+n = 6$$

Ferroelektrizität kann in Perovskiten mit einem Wert $1.0 < t < 1.1$ unterhalb T_C auftreten.

2.3 Piezoelektrische Keramik

2.3.1 Polarisation

Ein polykristalliner Körper aus ferroelektrischem Material kann erst nach der Polarisation in einem hohen elektrischen Gleichfeld, das in der Keramik ein resultierendes Dipolmoment erzeugt, als Piezokeramik verwendet werden. Der Polarisationsgrad der Keramik ist dabei, im Gegensatz zum Kristall, keine Materialkonstante, sondern von den Polarisationsbedingungen (T, t, E) abhängig.

Um die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Keramik, die wegen der Anisotropie richtungsabhängig sind, eindeutig zu beschreiben, ordnet man den Körper in ein Koordinatensystem mit den Achsen x, y, z ein, die mit den Ziffern 1,2,3 bezeichnet werden (Abb. 4). Die Polarisationsrichtung der Keramik stimmt dabei stets mit der Achse $z = 3$ überein.

Mechanische und elektrische Größen, die in diese Richtungen wirken, werden entsprechend indiziert. Durch je zwei Achsen des Koordinatensystems wird eine Fläche aufgespannt, daran angreifende Scherspannungen werden mit den Ziffern 4,5 und 6 gekennzeichnet.

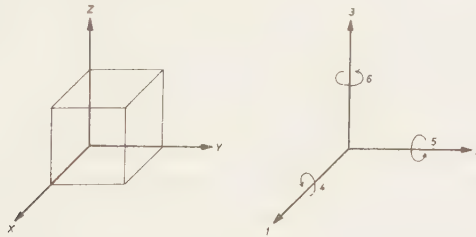


Abb.4 : Kennzeichnung der Achsen und Scherungen in einer polarisierten Keramik (die Polarisation hat immer die Richtung $z = 3$) (3)

Die Eigenschaften einer piezoelektrischen Keramik werden durch elastische, dielektrische und piezoelektrische Größen definiert, die alle Funktionen des Polarisationszustandes sind. Während die p.e. Konstanten einer polarisierten Keramik lineares Verhalten zeigen, sind die elastischen und dielektrischen Konstanten amplitudenabhängig und werden nichtlinear bzw. nichtreversibel, wenn durch die angelegte mechanische oder elektrische Energie die Belastbarkeit des Materials überschritten wird (Depolarisation der Keramik).

Die zur vollständigen Charakterisierung einer piezoelektrischen Keramik erforderlichen Größen sind in den IRE-Standards beschrieben (4).

2.3.2 Elektrische Eigenschaften

Im folgenden werden die dielektrischen und piezoelektrischen Größen, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der PZT - Keramik verwendet werden, beschrieben.

2.3.2.1 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften von Piezokeramik werden durch die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r und den dielektrischen Verlustwinkel $\tan \delta$ gekennzeichnet.

Als relative Dielektrizitätszahl ϵ_r eines Stoffes bezeichnet man das Verhältnis der Kapazität C_x eines Kondensators, dessen Plattenzwischenraum mit einem Isolator gefüllt ist, zur Kapazität C_0 eines Vakuumkondensators:

$$\epsilon_r = \epsilon' / \epsilon_0 = C_x / C_0 \quad (2)$$

wobei

ϵ' = Dielektrizitätszahl des Isolators

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums = 8.85×10^{-12} F/m

Die Erhöhung der Kapazität des Kondensators ist auf die dielektrische Verschiebung der Ladungsträger im Isolator zurückzuführen. Während bei den meisten organischen und anorganischen Festkörpern im elektrischen Feld ausschließlich Elektronen- und Ionenpolarisation auftritt und Dielektrizitätszahlen $< 10^2$ gemessen werden, zeigen Ferroelektrika aufgrund der zusätzlichen Bezirke(Domänen)polarisation Werte bis zu 10^4 .

Im elektrischen Wechselfeld kann die Dielektrizitätszahl komplex dargestellt werden:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (3)$$

wobei

ϵ^* = komplexe Dielektrizitätszahl

ϵ' = Realteil

ϵ'' = Imaginärteil

} der Dielektrizitätszahl

Der Realteil ϵ' bezieht sich auf die Vergrößerung der Kapazität des Kondensators, während der Imaginärteil ϵ'' die elektrischen Verluste des Materials beschreibt.

Der Quotient aus Imaginär- und Realteil von ϵ^* ergibt den Verlustwinkel $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (4)$$

Die Höhe der Dielektrizitätszahl ist abhängig von:

1. der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes; ϵ_r sinkt mit zunehmender Frequenz, da bei hohen Frequenzen nur noch die Elektronenpolarisation zu ϵ_r beitragen kann.
2. der Temperatur; ϵ_r steigt mit zunehmender Temperatur aufgrund der größeren Beweglichkeit der Ladungsträger. Bei ferroelektrischen Materialien sinkt ϵ_r oberhalb des CURIE-Punktes diskontinuierlich ab und gehorcht oberhalb T_C dem CURIE - WEISS Gesetz:

$$\epsilon_r - 1 = C / (T - T_C) \quad (5)$$

wobei C = CURIE-Konstante

Bei der Bestimmung der Dielektrizitätszahl und des Verlustwinkels ist daher auf konstante Meßbedingungen zu achten; Üblicherweise werden diese Größen bei einer Frequenz $f = 1 \text{ kHz}$ und einer Spannung $U_{\text{eff}} = 1 \text{ V}$ gemessen.

2.3.2.2 Piezoelektrische Eigenschaften

Die Stärke des piezoelektrischen Effekts, und damit die "Güte" der Keramik, wird mit dem elektromechanischen Koppelfaktor k beschrieben und ist daher die wichtigste Größe zur Charakterisierung einer Piezokeramik.

Das Quadrat des Koppelfaktors ist ein Maß für die umgewandelte elektrische Energie bei mechanischer Belastung oder die umgewandelte mechanische Energie bei angelegtem elektrischen Feld :

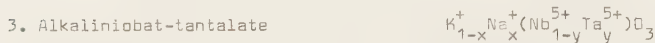
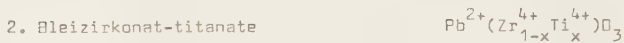
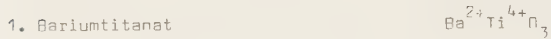
$$k^2 = \frac{\text{mechanische E. umgewandelt in elektrische E.}}{\text{aufgewendete mechanische E.}} \quad \text{oder} \quad (6)$$

$$k^2 = \frac{\text{elektrische E. umgewandelt in mechanische E.}}{\text{aufgewendete elektrische E.}}$$

Eine eingehende Behandlung erfolgt in Kap. 2.3.3.1.

2.3.3 Stoffsysteme

In der Elektrokera­mik werden folgende Materialien mit Perovskitstruktur verwendet :



Innerhalb dieser Stoffsysteme können die Eigenschaften der Werkstoffe durch Substitution der A^{n+} - und B^{m+} -Kationen ($m+n=6$) durch Fremdatome zusätzlich variiert werden (5).

Während Bariumtitanate als Dielektrika und Halbleiter verwendet werden, wird Piezokeramik überwiegend auf der Basis von Bleizirkonat-titanaten hergestellt, da dieses System die höchste piezoelektrische Aktivität zeigt. Niobate und Tantalate sind dagegen nur für Spezialanwendungen von Interesse.

2.3.3.1 Bleizirkonat-titanate ("PZT")

Zwischen den beiden Endgliedern des Systems, dem ferroelektrischen PbTiO_3 und dem antiferroelektrischen PbZrO_3 existiert eine lückenlose Mischkristallreihe, das Phasendiagramm ist in Abb. 5 dargestellt :

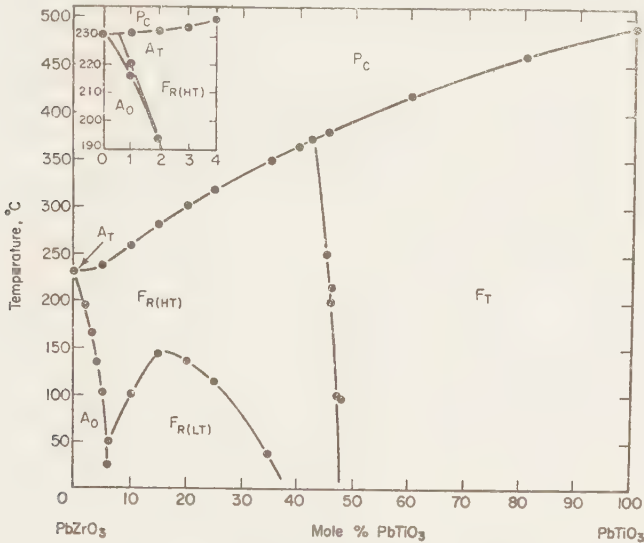
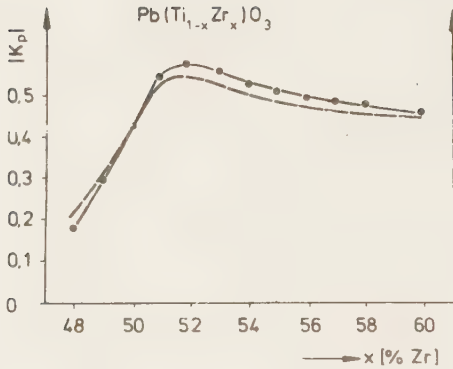


Abb. 5 : Subsolidus - Phasendiagramm von PbZrO_3 - PbTiO_3 (5)

Unterhalb der CURIE - Temperatur, die sich zwischen 236 und 495°C bewegt, wird das kubische Perovskitgitter verzerrt und die Mischkristalle werden ferroelektrisch. Bei Raumtemperatur sind, mit steigendem PbTiO_3 - Anteil, eine antiferroelektrisch orthorhombische (A_0), zwei ferroelektrisch rhomboedrische ($F_R(LT)$, (HT)) und eine ferroelektrisch tetragonale (F_T) Struktur ausgebildet.

Zwischen den einzelnen Phasenbereichen existieren die sog. "morphotropen" Phasengrenzen; die technisch interessanten Zusammensetzungen von PZT liegen an der Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal. Diese Grenze, an der beide Phasen zu gleichen Anteilen vorhanden sind, liegt nach Angaben von JAFFE, COOK, JAFFE (5) bei 53.5 Mol% PbZrO_3 , während HÄRDTL (6) bei Untersuchungen von PZT-Pulvern eine Phasengrenze bei 52 Mol% PbZrO_3 feststellt, andere Autoren geben 54.5-55.5 (7) und 52.7 $\pm$.8 Mol% PbZrO_3 (8) an.

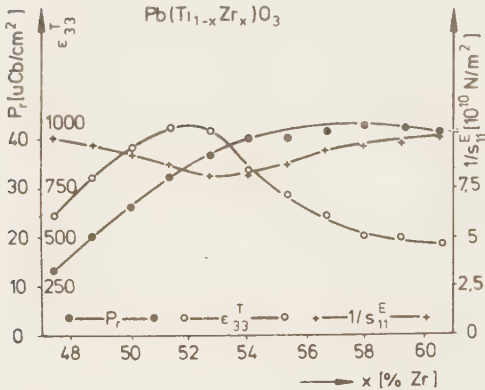


(a)

planarer Koppelfaktor k_p

(gepunktete Kurve:
gemessene Werte,
gestrichelte Kurve:
berechnete Werte)

Abb. 5 a und b :



(b)

remanente Polarisation P_{rem}

Dielektr.konst. ϵ_{33}^T

und der reziproke Wert der
elastischen Konstante, $1/s_{11}^E$,

von undotierter PZT-Keramik
nach HÄRDTL (9)

An dieser Phasengrenze werden besonders hohe piezoelektrische Aktivitäten gemessen, Abb. 6 zeigt die Untersuchungsergebnisse von HÄRDTL (9) an undotierter PZT-Keramik (Dichte > 99%, Korngröße ca. 5 μm).

Danach fällt das Maximum des planaren Koppelfaktors k_p mit der morphotropen Phasengrenze zusammen, die nach HÄRDTL, wie oben erwähnt, bei 52 Mol% PbZrO_3 auftritt. Aus den voneinander unabhängigen Messungen der remanenten Polarisation (P_{rem}), der elastischen Konstante s_{11}^E und der Dielektrizitätskonstante ϵ_{33}^T kann k_p nach Gleichung 7 (46) berechnet werden :

$$k_p = 2 \cdot \sqrt{2(1 - \sigma^E)} \cdot \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}^T / s_{11}^E} \cdot Q_{31} \cdot P_{\text{rem}} \quad (7)$$

wobei:

σ^E = POISSONS'SCHE Querkontraktionszahl = 0.3

Q_{31} = elektrostriktive Konstante = $1.65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$

Die nach Gl.(7) berechneten k_p -Werte stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten für k_p überein (siehe Abb. 6 a). HÄRDTL (9) schließt daraus auf folgende Abhängigkeiten des planaren Koppelfaktors von s_{11}^E , P_{rem} und ϵ_{33}^T im System $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$:

1. die elastische Konstante s_{11}^E trägt zu einer Abnahme des planaren Koppelfaktors an der Phasengrenze rhomboedrisch-Tetragonal bei.
2. die remanente Polarisation steigt mit dem $PbZrO_3$ -Gehalt in der Keramik und hat ein breites Maximum auf der rhomboedrischen Seite. Daraus resultieren die höheren k_p -Werte in den rhomboedrischen Materialien. (Das Maximum von P_{rem} entsteht bei einer maximalen Ausrichtung der Domänen, die in rhomboedrischem PZT erreicht wird, im tetragonalen Bereich aufgrund der größeren Gefügespannungen, die das Umlappen der 90° -Domänen behindern, jedoch steil abfällt.
3. das Maximum des planaren Koppelfaktors an der Phasengrenze resultiert aus dem Maximum der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{33}^T .

Der ungewöhnlich hohe piezoelektrische Effekt in PZT an der Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal entsteht somit durch das Zusammentreffen von spontaner Polarisation unterhalb T_C und den Anstieg von ϵ an der Phasengrenze.

Die Lage der Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal im System $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ konnte bisher nicht exakt festgelegt werden, wie oben bereits erwähnt, gibt es hierüber unterschiedliche Angaben. Durch die Volumenzunahme des Gitters unterhalb T_C (ca. 2% bei der tetragonalen und weniger als 1% bei der rhomboedrischen Verzerrung an der Phasengrenze) entstehen in der Keramik starke innere Spannungen. Nach HÄRDTL (6) führen lokale Unterschiede dieser Gefügespannungen zur Ausbildung eines Zweiphasenbereichs und damit zu einer diffusen Phasengrenze. Im Laufe der Zeit erfolgt eine Relaxation der Gefügespannungen (Alterung der Keramik) über eine Domänenverschiebung, die zur Ausbildung der thermodynamisch stabilen Phase führt. Diese Alterungserscheinungen, die sich an der Phasengrenze besonders stark bemerkbar machen, führen zu einer Veränderung der Materialeigenschaften, da die elektromechanischen Materialkonstanten strukturabhängig sind.

Um eine gute Reproduzierbarkeit der Eigenschaften von PZT-Keramik zu gewährleisten, werden daher Zusammensetzungen verwendet, die mindestens 2-3 mol% von der morphotropen Phasengrenze entfernt liegen.

3. HERSTELLUNG VON P Z T - ROHSTOFFEN

3.1 Konventionelle Herstellung

Bei der konventionellen Herstellung von PZT - Rohstoffen geht man von einer Mischung der einzelnen Metalloxide oder -Carbonate aus. Die Bildung der PZT - Phase erfordert hohe Temperaturen ($> 1000^{\circ}\text{C}$) und lange Reaktionszeiten, da sie nur über eine Festkörperdiffusion zwischen den einzelnen Oxidteilchen erfolgen kann. Den Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 7 :

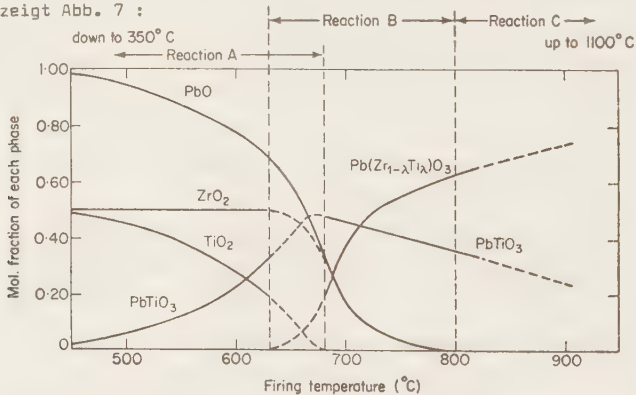


Abb.7 : Bildung der PZT - Phase aus den Einzeloxiden in Abhängigkeit von der Temperatur (10)

Die Umsetzung bleibt meist unvollständig, und es entstehen inhomogene, grobkristalline Pulver mit niedriger Sinterreaktivität. Zur Verbesserung des Formgebungs- und Sinterverhaltens werden die Rohstoffe gemahlen und dabei zusätzlich durch den Mühlenabrieb verunreinigt.

Inhomogenitäten und Verunreinigungen der Rohstoffe beeinflussen die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur der Keramik und verschlechtern ihre piezoelektrischen Eigenschaften.

Es ist daher notwendig, anstelle der konventionellen Methode neue Verfahren zu entwickeln, die zu homogenen und chemisch reinen Rohstoffen führen.

3.2 Synthetische Herstellung

3.2.1 Allgemeiner Überblick

Die Herstellung von synthetischen keramischen Rohstoffen kann entweder über

- eine Reaktion im festen Zustand,
- ein Schmelzverfahren,
- eine Abscheidung aus der Lösung oder
- eine Abscheidung aus der Gasphase

erfolgen(11). Die beiden letzten Methoden liefern nicht nur homogene, sondern auch sinterreaktive Pulver und eignen sich daher besonders zur Herstellung von synthetischen elektrokeramischen Rohstoffen. Die wichtigsten Verfahren, die auf einer Synthese aus der Lösung oder aus der Gasphase beruhen, werden in einem kurzen Überblick vorgestellt, eine umfassendere Besprechung findet man in Übersichtsartikeln(11,12,13)oder in den angeführten Literaturstellen.

a Abscheidung aus einer Lösung

Als Ausgangsstoffe werden anstelle der jeweiligen Oxide leichtlösliche Metallverbindungen wie Nitrate, Chloride o.ä. verwendet, die in den entsprechenden Mengenverhältnissen in Wasser oder einer organischen Flüssigkeit gelöst werden. Die einzelnen Komponenten sind nun im atomaren Bereich homogen verteilt. Durch Verdampfung oder Verbrennung des Lösungsmittels oder durch Ausfällung erhält man ein Pulver, in dem die homogene Verteilung der Komponenten in der ursprünglichen Lösung ganz oder zumindest teilweise erhalten bleibt. Der anfallende Feststoff liegt, je nach Herstellungsverfahren, entweder in Form des gewünschten Endprodukts (direkte Synthese) oder als Zwischenprodukt vor, das anschließend bei höheren Temperaturen zum Endprodukt umgewandelt wird (indirekte Synthese).

„ Verdampfung des Lösungsmittels

Bei den folgenden Verfahren gewinnt man den Feststoff aus der Lösung durch Verdampfung oder Sublimation des Lösungsmittels:

Sprühtrocknen (14):

Im Sprühturm wird die Lösung durch eine Düse in sehr feine Tröpfchen zerteilt und von einem heißen Luftstrom getrocknet. Die Verdampfung des Lösungsmittels erfolgt sehr schnell; da eine Entmischung der auskristallisierenden Komponenten nur innerhalb der einzelnen Tröpfchen stattfinden kann, bleibt die Homogenität der ursprünglichen Lösung weitestgehend erhalten. Das Pulver wird in einem Zyklon gesammelt und liegt in Form von kleinen Hohlkugeln ($\varnothing$ ca. 5 - 20 μm) vor.

Normalerweise erreicht man im Sprühturm nur eine Trocknung der gelösten Metallsalze, bei höheren Temperaturen ist jedoch auch eine sofortige Umwandlung der Salze in ihre Oxide möglich. Die Sprühtrocknung kann sowohl im Labor- als auch im großtechnischen Maßstab durchgeführt werden und ist für die Herstellung von vielen synthetischen Rohstoffen geeignet.

Kodekomposition (15):

Bei diesem Verfahren wird die Lösung fein zerstäubt gegen ein heißes Pt-Blech geblasen, dabei zersetzen sich die Metallsalze und reagieren miteinander zu feinkristallinen und homogenen Oxidpulvern.

Mit dieser Methode können zahlreiche Verbindungen realisiert werden, wobei die Pulvereigenschaften durch eine Variation der Lösungskonzentration, der Reaktionstemperatur usw. verändert werden können.

Heißpetroleumtrocknung (16):

Bei der Heißpetroleumtrocknung wird die Metallsalzlösung zuerst in Petroleum emulgiert und anschließend in ein heißes Petroleumbad eingetropft. Dabei verdampft das Lösungsmittel und die Feststoffe kristallisieren aus. Das Pulver wird abfiltriert, ausgewaschen und anschließend thermisch zersetzt, das verunreinigte Petroleum kann nach einer Destillation erneut verwendet werden.

Diese Methode eignet sich ebenfalls zur Herstellung vieler Verbindungen, bleibt aber auf den Labormaßstab beschränkt.

Gefrieretrocknen (17):

Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren werden die gelösten Feststoffe bei dieser Methode durch Ausfrieren des Lösungsmittels abgeschieden. Die Metallsalzlösung wird in eine gekühlte, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, z.B. Hexan, oder in flüssigen Stickstoff eingesprüht. Das Wasser in den Tropfen gefriert und die Metallsalze kristallisieren aus. Die Trennung des Eis/Salz - Gemisches erfolgt in einer Vakuumkammer durch Sublimation. Bei diesem Vorgang muß das Auftreten einer flüssigen Phase sorgfältig vermieden werden, da sonst eine Entmischung stattfindet. Der zurückbleibende Feststoff, der die beim Ausfrieren entstandene Tropfenform beibehält, wird anschließend durch eine Calcination in das Endprodukt umgewandelt.

Sol - Gel - Verfahren (18,19):

Der erste Schritt dieses Verfahrens beruht auf der Herstellung eines Sols, in dem die Oxide in hydratisierter Form in einer kolloidalen Lösung vorliegen. Durch Dehydratation wird das Sol zum Gel überführt, wobei das Lösungsmittel entweder verdampft oder die Lösung in eine organische, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit eingetropf wird. Eine Entmischung der Feststoffe wird durch die gelartige Matrix verhindert. Man erhält direkt ein Oxidpulver aus kugelförmigen Teilchen, das bereits bei niedrigen Temperaturen dicht sintert.

Dieses Verfahren wurde zur Herstellung von Kernreaktorbrennstoffen (UO_2) entwickelt.

β Gemeinsame Fällung (Kopräzipitation)

Bei den Verfahren dieser Gruppe werden die gelösten Feststoffe durch Zugabe eines geeigneten Reaktionspartners in Form einer schwerlöslichen Verbindung oder als Mischung mehrerer Verbindungen ausgefällt.

Die Pulvereigenschaften können durch Art und Konzentration der gelösten Komponenten, Temperatur und pH-Wert der Lösung und durch das Fällungsmittel entscheidend beeinflusst werden.

Die ideale Form eines Fällungsproduktes ist die einphasige Verbindung, in der die Stöchiometrie des Endproduktes bereits festgelegt ist und in der die homogene Verteilung der Kationen und Anionen auch im Feststoff erhalten bleibt.

Synthetisches BaTiO_3 kann auf diesem Weg aus dem Oxalet $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden, in dem die Elemente Ba und Ti im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt werden (20).

Da in den keramisch interessanten Systemen nur wenige Elemente miteinander schwerlösliche, stöchiometrische Verbindungen eingehen, werden die Feststoffe Überwiegend als Mischungen von schwerlöslichen Verbindungen, z.B. als Sulfate, Carbonate, Hydroxide o.ä. ausgefällt.

Die Homogenität der Lösung wird dann durch die Phasenseparation während der Fällung verringert, ist aber immer noch besser als in konventionell hergestellten Rohstoffen. Bei der Kopräzipitation von Ferriten wurde das Sinterverhalten durch das Anion des ausgefällten Metallsalzes entscheidend beeinflusst (21).

Eine Fällungsreaktion kann auch durch Einsprühen der Lösung in eine Flüssigkeit, in der die Komponenten unlöslich sind, erreicht werden. Diese Art der Fällung wird bei der "Liquid-Drying"-Methode (22) verwendet, wobei die in Wasser gelösten Metallsalze in ein im Überschuß vorhandenes Acetonbad eingesprüht und darin ausgefällt werden.

γ Verbrennung des Lösungsmittels

In dieser Gruppe können alle Verfahren zusammengefaßt werden, bei denen die gelösten Stoffe bei sehr hohen Temperaturen verbrannt werden und bereits als fertiges Endprodukt anfallen.

Alkoholische Lösungen :

In Alkohol gelöste Metallsalze werden in Sauerstoff verbrannt ("atomizing burner technique", (23)), zersetzen sich und reagieren miteinander zu feinkristallinen Oxidpulvern. Auf diesem Wege werden hauptsächlich Ferrite aus Nitratlösungen hergestellt.

Organometallische Verbindungen:

Durch Verbrennung in Luft oder in Sauerstoff können einige organometallische Verbindungen direkt oder in Alkohol gelöst (24) in ihre Oxide zersetzt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens sind jedoch vor allem wegen der hohen Materialkosten gering.

Zwischen der Pulversynthese durch Verbrennung des Lösungsmittels und der Abscheidung aus der Gasphase, die im folgenden kurz beschrieben wird, existiert ein fließender Übergang.

b Abscheidung aus der Gasphase

Bei diesen Verfahren werden die Rohstoffe durch eine Umsetzung in der Gasphase und eine anschließende Kondensation gewonnen.

In der Keramik wird diese Technologie zur Herstellung von SiC-Pulvern aus leichtflüchtigen Methylchlorsilanen (25) oder zur Gewinnung von Metallnitriden bzw. Carbiden aus der Umsetzung von Metallchloriden mit Stickstoff bzw. Methan (26) verwendet. Die zur Verdampfung und Reaktion erforderlichen Temperaturen werden mit dem Hochstromkohlebogen oder mit einem Gleichstrombogenplasma erzeugt.

3.2.2 Verfahren zur Herstellung von synthetischen PZT-Rohstoffen

Die bisher in der Literatur erwähnten Verfahren zur Herstellung von synthetischem PZT oder PLZT (Lanthan-dotiertes PZT) basieren ausschließlich auf der Abscheidung eines Zwischenproduktes aus der Lösung, das anschließend bei höheren Temperaturen in das Endprodukt überführt wird. Als Ausgangssubstanzen werden dabei meist Nitrate, Chloride oder metallorganische Verbindungen verwendet.

Mc NAMARA (27) verwendet Nitratlösungen von Pb, Zr und Ti, woraus durch Kopräzipitation in NH_3 oder $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ Hydroxide, hydratisierte Oxide oder Carbonate der Elemente ausgefällt werden. Die Bildung der PZT-Phase aus den Zwischenprodukten ist bei Temperaturen $\gg 650^\circ\text{C}$ vollständig, die elektrischen Eigenschaften der Piezokeramik aus diesen Rohstoffen werden in mehreren Veröffentlichungen (8,28,29) angegeben und später mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen verglichen (vgl. Kap. 5.4.2).

MURATA (30) verwendet die Kopräzipitation nach Mc NAMARA zur Herstellung von PLZT. BIGGERS (31) synthetisiert PZT über ein Zwischenprodukt aus Hydroxidacetaten, die aus einer wässrigen Lösung von metallorganischen Zr,Ti-Verbindungen durch Zugabe von Bleiacetat bei einer exothermen Hydrolyse entstehen. Die ausgefällten Feststoffe, die vor der Calcination röntgenamorph sind und eine mittlere Teilchengröße von $0.5 \mu\text{m}$ besitzen, wandeln sich bei Temperaturen $> 500^\circ\text{C}$ in die PZT-Phase um. Die Eigenschaften von Keramik aus diesen Rohstoffen wurde nicht untersucht.

Die Herstellung von PLZT aus Pb,Zr und La-Nitratlösungen und einer metallorganischen Ti-Verbindung ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) durch Evaporation, Kopräzipitation sowie Sprüh- und Gefrieretrocknen wurde von THOMSON (32) beschrieben. Die Zwischenprodukte zersetzen sich bei Temperaturen $\geq 550^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ in PLZT und besitzen, je nach Herstellungsverfahren, Teilchengrößen von 0.1 bis 0.7 μm . Die Synthese von PLZT aus Hydroxiden, die durch eine Hydrolyse von metallorganischen Verbindungen gewonnen werden, erwähnen BROWN (33) und HAERTLING (34).

Eine Beschleunigung der herkömmlichen Festkörperreaktion, die durch eine Reaktion der Oxide, Carbonate oder Hydroxide in einer Salzschnmelze (NaCl-KCl_2) erreicht werden kann, beschreiben ARENDT et al.(35). Das Lösungsmittel (Schmelze), das dabei keine unerwünschten Nebenreaktionen mit den Komponenten eingehen darf, erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen, die Umsetzung in PZT erfolgt bei $800-1000^\circ\text{C}$ und Reaktionszeiten von 10-60 min. Die Pulver zeigen jedoch deutlich erhöhte Gehalte an Na und K.

Aus der Vielzahl der Verfahren wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Methoden zur Herstellung von synthetischen PZT-Rohstoffen ausgewählt: die Sprühtrocknung und die Aceton-trocknung. Die Sprühtrocknung, bei der die Feststoffe durch Verdampfung des Lösungsmittels gewonnen werden, dient seit langem in der keramischen Industrie zur Trocknung und Plastifizierung von Massen. Sie eignet sich zur Synthese von Pulvern sowohl im Labor- als auch im großtechnischen Maßstab.

Mit der Acetonmethode von JAEGER und MILLER (22), die bisher nur zur Herstellung von Al_2O_3 , Mg-Spinellen und Mg,Mn-Ferriten verwendet wurde, können ebenfalls viele Rohstoffe im Labormaßstab synthetisiert werden.

Bei einer Anwendung dieser beiden Verfahren, die im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben werden, bietet sich ein interessanter Vergleich zwischen den entstandenen Rohstoffen sowie deren Formgebungs- und Sinterverhalten an.

4. EXPERIMENTELLES

4.1 Probenherstellung

4.1.1 Abscheidung aus der Lösung

Für die Herstellung von PZT-Rohstoffen aus der Lösung wurden als Ausgangsstoffe folgende Chemikalien verwendet:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, p.a. , Fa. Merck , MG 331.23

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^*$, technische Qual., Fa. Roth , MG 429.33

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, zur Synthese , Fa. Merck-Schuchardt, MG 284.25

Nach der chemischen Analyse wurden die Verbindungen in den entsprechenden Mengenverhältnissen, die zur Herstellung von 1 mol $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ erforderlich sind, eingewogen.

Herstellung der Lösung:

Aus den beiden Nitraten wird durch Zugabe von aqua dest. eine ca. 0.6 molare Lösung hergestellt, die einen $\text{pH} \approx 0.5$ besitzt. In die stark gerührte Flüssigkeit wird das Tetraisopropylorthotitanat aus einer Bürette langsam zugegeben (ca. 2 Tropfen pro sec.). Dabei entstehen kleine Mengen von $\text{Ti}(\text{OH})_4$ in Form von hellen Flocken, die aber wegen des niedrigen Lösungs-pH schnell re-dissoziieren. Nach vollständiger Zugabe der Ti-Verbindung liegt eine klare, stabile Lösung vor, in der die Kationen und Anionen homogen verteilt sind.

Die Abscheidung der Feststoffe erfolgt nun durch Sprühtrocknen und Aceton-trocknen.

*

Bei der chemischen Analyse der Verbindung (siehe Kap. 5.1.1) wurde festgestellt, daß sich das an Luft instabile $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in die stabile Verbindung $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt hat. Inzwischen wird die Chemikalie unter der Bezeichnung Zirkoniumnitrat + aqua ohne Angabe des nH angeboten.

Sprührocknen :

Zur Sprühtrocknung wurde ein Laborzerstäubungstrockner (Nubilosa, Konstanz) aus V2A - Stahl verwendet. Der prinzipielle Aufbau eines Sprühturms ist in Abb. 8 skizziert:

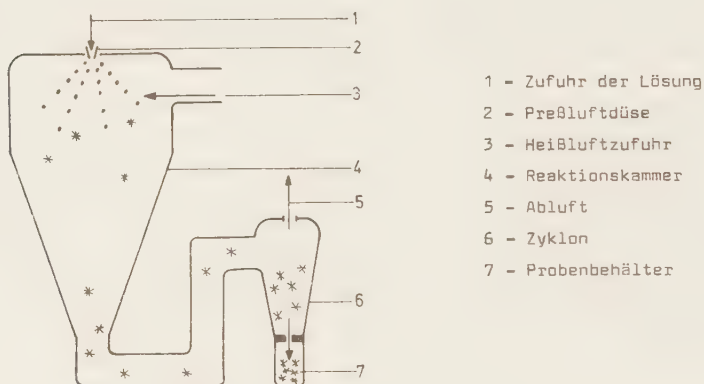


Abb.8 : Prinzipskizze eines Sprühturms

Die Metallsalzlösung, die zur Vermeidung von Korrosion auf einen $\text{pH} \geq 1,0$ verdünnt wurde, wird durch eine Preßluftdüse (2) in die Reaktionskammer (4) eingesprüht. Bei einer Temperatur von 200 bis 300°C im oberen Teil des Sprühturms diffundiert das in den Tröpfchen enthaltene Wasser sehr schnell an die Oberfläche und verdampft. Die gelösten Feststoffe kristallisieren in den zurückbleibenden Hohlkugeln aus. Das Sprühkorn wird in einem Zyklon (6) vom Wasserdampf getrennt und in einem Probenbehälter (7) gesammelt. Die Abgase werden über einen Abzug (5) abgeleitet. Bis zur Trennung des Pulver/Dampf - Gemisches ist eine Temperatur über 100°C erforderlich, damit keine Kondensation und damit ein Anlösen des Sprühkorns auftreten kann.

Im Sprühturm konnten ca. 60 - 70 % des entstehenden Feststoffs im Probenbehälter gesammelt werden, das restliche Pulver verbleibt entweder im Sprühturm oder wird mit den Abgasen abgezogen.

Unter Berücksichtigung dieses Verlustes können im Sprühturm bei einer max. Verdunstungsleistung von 1 l/h ca. 120 - 150 g Feststoff (entspricht 80 - 100 g Oxidpulver) pro Stunde kontinuierlich abgeschieden werden.

Acetontrocknen :

Die Ausfällung der gelösten Metallsalze in Aceton wurde in einer einfachen Glasapparatur (Abb. 9) vorgenommen :

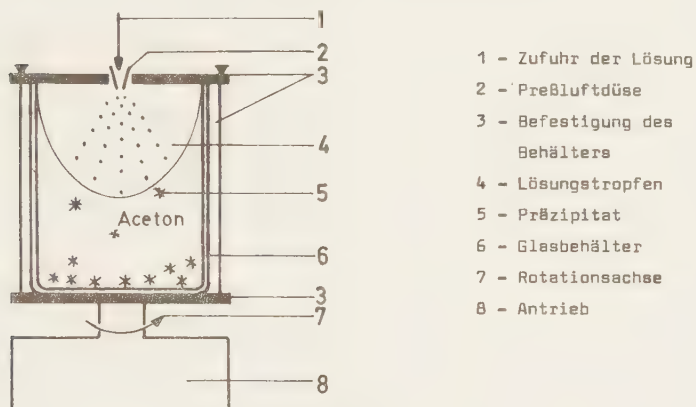


Abb.9 : Glasapparatur zur Acetontrocknung

Ein Batteriegelas (6) mit einem Volumen von 10 l ist auf einer Unterlage (3), die mit einem stufenlos regelbaren Antrieb (8) verbunden ist, so befestigt, daß es um seine Längsachse (7) drehbar ist. Das mit ca. 3 l Aceton gefüllte Gefäß rotiert mit ca. 300 U/min, dabei bildet die Flüssigkeit eine parabolische Oberfläche aus. Eine geringe Unwucht, die durch den einseitigen Ausguß des Behälters hervorgerufen wird, sorgt für eine gute Durchmischung und eine ständige Erneuerung des Acetons an der Oberfläche. Daher kann auf die Anwendung eines Rührers verzichtet werden. Über die Düse des Laborzerstäubungstrockners (2) wird die unverdünnte, ca. 0.6 molare Lösung eingesprüht. Sobald die Tröpfchen mit dem hygroskopischen Aceton in Berührung kommen, wird ihnen das Wasser entzogen; die darin enthaltenen Komponenten kristallisieren aus und bilden einen feinen Niederschlag. Sobald die Lösung versprüht ist, - das Verhältnis Aceton : Wasser sollte nach Untersuchungen von JAEGER u. MILLER (22) stets größer als 10 : 1 sein -, kann man das Präzipitat durch Sedimentation und Vakuumfiltration von der flüssigen Phase abtrennen. Im Trockenschrank wird bei 100 - 150°C die Restfeuchte des Filterkuchens entfernt.

Mit dieser Vorrichtung können in einem Arbeitsgang maximal 300 ml Lösung versprüht werden, das ergibt ca. 100 g Feststoff bzw. 65 g Oxidpulver. Die Ausbeute des Verfahrens liegt jedoch nur bei 80 - 90 %, da die feinsten Teilchen entweder bei der Sedimentation in der überstehenden Flüssigkeit verbleiben oder bei der Filtration nicht zurückgehalten werden können.

4.1.2 Calcination

Da bei der thermischen Zersetzung der Zwischenprodukte mehr als 30 Gew.% der Verbindungen bei Temperaturen unter 500°C in Form von NO_2 , H_2O und CO_2 abdampfen, die Umwandlung der entstehenden Oxide in die PZT - Phase aber erst bei höheren Temperaturen vollständig ist (siehe Kap. 5.2.1.4/5.2.2.1), wurde die Calcination der Pulver in zwei Schritten durchgeführt :

1. Calcination: $T_{\text{max}} = 500^{\circ}\text{C}$, Haltezeit 10 h, Aufheizgeschwindigkeit 50 K/h

Die Pulver werden in einer Pt - Schale in einem Kammerofen (KS 120, Heraeus) in Sauerstoffatmosphäre calciniert. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte können aus dem unverschlossenen Ofenraum entweichen und werden von einem Abzug abgesaugt.

2. Calcination: $T_{\text{max}} = 750^{\circ}\text{C}$, Haltezeit 2 h, Aufheizgeschwindigkeit 200 K/h

Nach der ersten Temperaturbehandlung werden die Pulver in einer achatausgekleideten Vibrationskugelmühle (analysette 3002, Fritsch) homogenisiert und erneut in einen Pt - Tiegel gefüllt. Dieser wird in ein Al_2O_3 - Kästchen gestellt und mit einem Deckel verschlossen. Durch diese Maßnahme stellt sich das Gleichgewicht zwischen gasförmigem und festem PbO schneller ein und der PbO - Verlust des Pulvers wird verringert. Die zweite Calcination wird im verschlossenen Ofen bei Luftatmosphäre durchgeführt.

Die Ansteuerung des Ofens erfolgte über ein Temperatursteuerggerät (Kelvitron TPG 2.2, Heraeus), die Temperaturen wurden mit einem Pt10%Rh-Pt - Thermoelement direkt über dem Pt - Tiegel gemessen und aufgezeichnet.

4.1.3 Formgebung

Vor der Weiterverarbeitung der PZT - Pulver wurde ein Teil des sprühgetrockneten Pulvers ohne Zusatz von Mahlhilfsmitteln 1/2 h in einer achatausgekleideten Scheibenschwingmühle (TS 100A, Siebtechnik, 700 U/min) gemahlen, um die beim Versprühen entstandenen Hohlkugeln zu zerstören.

Der andere Teil des sprühgetrockneten und das acetontrocknete Pulver wurden lediglich 1/2 h in der Vibrationskugelmühle homogenisiert.

Für die Herstellung von Grünlingen liegen nun drei verschiedenen Pulver mit folgenden Probenbezeichnungen vor:

Tabelle 1 : Probenbezeichnung der synthetischen PZT - Pulver

Pulver	Herst.verfahren	1.Calcination	2.Calcination	Mahlen
PZT A	Acetontrocknen	500 ^o C/10 h in O ₂	750 ^o C/ 2 h in Luft	1/2 h Vibrations- kugelmühle
PZT S	Sprühtrocknen			
PZT S+M				1/2 h Scheibenschw.m.

In Vorversuchen wurde der Einfluß von unterschiedlichen Plastifizierungsmitteln, Granulationen und Preßdrucken auf das Formgebungsverhalten der Pulver untersucht. Nach Optimierung dieser Parameter (siehe Kap.5.3.1) wurden die Pulver einheitlich plastifiziert, granuliert und verpreßt;

in einem Achatmörser werden je 20 g Pulver mit 1 - 2 g einer 7% PVA-Lösung (PVA M05/20, Wacker Chemie) vermischt. Nach einer Trocknungszeit von ca. 15 min wird die Masse durch ein Kunststoffsieb (Maschenweite 0.5 mm) granuliert. Der Staubanteil, der nach einer zusätzlichen Plastifizierung und Granulation zurückbleibt, wird verworfen.

Aus dem granulierten Pulver wurden Tabletten mit einem Ø : h Verhältnis von 10 : 1 hergestellt. Dazu wurden je 1.0 bis 1.1 g Pulver in einer hydraulischen Presse (PW 20 E, P. Weber) bei einem Druck von 9 kbar in einer Stahlmatrize (InnenØ 13.05 mm) uniaxial verpreßt. Die Gründichten der Tabletten wurden, nach Ausbrennen des Plastifizierers bei 400°C/ 2h, durch Ausmessen und Wiegen bestimmt.

4.1.4 Sintern

Die Sinterversuche erfolgten zwischen 1100 und 1350°C mit je 3 Tabletten einer Charge (PZT S,S+M,A). Um eine Zersetzung des PZT durch abdampfendes PbO zu vermeiden, wurden die Grünlinge in PZT - Pulver gleicher Zusammensetzung, aber konventioneller Herstellung eingebettet (Abb.10) :

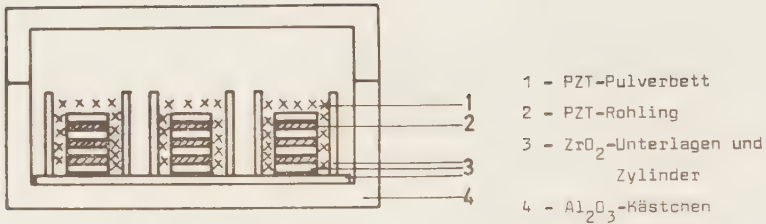


Abb. 10 : Anordnung der Grünlinge in einem PZT - Pulverbett für die Sinterversuche

Drei Tabletten (2) einer Charge werden abwechselnd mit ZrO_2 - Brennunterlagen (3) ($10 \times 10 \times 2$ mm) in einen ZrO_2 - Zylinder (Innen $\varnothing$ 18 mm, h = 20 mm) eingeschichtet. Das Restvolumen des Behälters wird mit ca. 10 g PZT - Pulver (1) aufgefüllt, das zusätzlich von Hand mit einem Stempel verdichtet wird. Die drei ZrO_2 -Zylinder sind nebeneinander in einem Al_2O_3 - Kästchen (4) auf ZrO_2 - Platten (3) angeordnet. Der Behälter wird mit einem Al_2O_3 - Deckel verschlossen und in einem vorgeformten Feuerleichtstein in den Ofen gestellt. Die Sintertemperatur wird an der Außenseite des Kästchens mit einem Thermoelement, das ca. 20 mm von der Probenmitte entfernt ist, registriert.

Die Anordnung der Proben und des Thermoelements ist in Abb. 11 eingezeichnet :

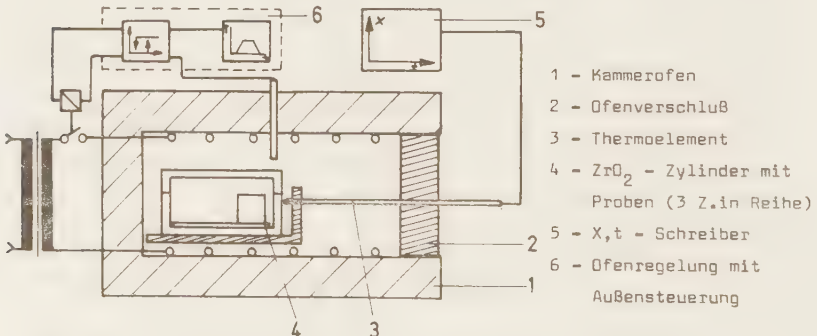


Abb. 11 : Lage der Proben und des Thermoelements im Ofenraum während der Sinterversuche

Die Sinterversuche wurden in einem Kammerofen (KS 120, Heraeus) bei Luft-

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Phasenanalyse

4.2.1.1 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der Chemikalien, der Zwischenprodukte und der calcinierten PZT-Pulver wurde mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Die ausführlichen Analysenvorschriften sind in Anhang A zusammengestellt.

Ausgangsstoffe (Chemikalien) :

Die Chemikalien wurden vor der Herstellung einer wässrigen Lösung chemisch analysiert und anschließend in den entsprechenden Mengenverhältnissen eingewogen.

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, techn. Qual., Fa. Roth:

Von jeder angelieferten 100 g Charge wurde der Zr-Gehalt durch Titration mit Titriplex III und die Stickstoff/Wasserstoff-Gehalte mit der Elementaranalyse bestimmt.

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, zur Synthese, Fa. Merck-Schuchardt:

Der Ti-Gehalt der Verbindung wurde gravimetrisch aus TiO_2 , die Kohlenstoff/Wasserstoff-Gehalte durch die Elementaranalyse bestimmt.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, p.a., Fa. Merck:

Bei dieser Verbindung wurde lediglich der H_2O -Gehalt durch Überprüfung der Gewichtskonstanz festgestellt, um falsche Einwaagen zu vermeiden.

Zwischenprodukte :

Die C, H, N-Gehalte von allen Chargen wurden mit der Elementaranalyse bestimmt, eine Pulvercharge wurde zusätzlich auf ihre Pb, Zr und Ti-Gehalte analysiert und die Verunreinigungen mit der AAS (Atomabsorptionsanalyse) untersucht. Aus der vollständigen Analyse wurde die chemische Zusammensetzung des Zwischenproduktes berechnet.

Endprodukte :

Zur Bestimmung der Pb, Zr und Ti-Gehalte wurden die Pulver in Ammoniumsulfat

und konz. Schwefelsäure gelöst. Der Pb-Gehalt wurde gravimetrisch als $\text{Pb}(\text{SO})_4$ ermittelt. Anstelle der üblichen Verfahren, bei denen Ti photometrisch und Zr als Mandelat, oder beide Elemente mit der AAS analysiert werden, wurden Zr und Ti komplexometrisch bestimmt. Die Genauigkeit dieser Analyse wurde in Eichlösungen mit bekannten Zr und Ti-Gehalten ermittelt. Dabei ergab sich für Zr aus 34 Analysen eine mittlere Abweichung vom tatsächlichen Wert von $+ 0.4 \pm 2.2\%$, für Ti aus 9 Analysen von $- 2.5 \pm 3.0\%$. Diese Fehler sind bei der Auswertung der Analysen von PZT zu berücksichtigen.

Von jeder Substanz wurden zwei Aufschlüsse angefertigt. Der PbO -Gehalt ist als Mittelwert aus zwei gravimetrischen Bestimmungen, die Zr und Ti-Gehalte sind als Mittelwerte aus 3-5 Titrationen angegeben.

4.2.1.2 Thermoanalyse

Die thermische Zersetzung der Zwischenprodukte in PZT wurde mit simultanen DTA/TG - Messungen in einem Thermoanalyzer* (Netzsch, Selb) qualitativ untersucht. Mit dieser Methode können die einzelnen Reaktionsschritte und der Endpunkt der Zersetzungsreaktion, bei der alle leichtflüchtigen Bestandteile der Zwischenprodukte (NO_2 , H_2O , CO_2) abgespalten sind, nachgewiesen werden. Die Untersuchungen wurden unter folgenden apparativen Bedingungen durchgeführt:

Einwaage:	200 mg
DTA-Empfindlichkeit:	20 μV
TG -Empfindlichkeit:	100 mg
Aufheizgeschwindigkeit:	2 K/min
Max. Temperatur:	600 $^{\circ}\text{C}$

Als Referenzmaterial wurde Tabulatortonerde verwendet. Für die Temperaturangabe bei den Phasenumwandlungen wurde der Abknickpunkt der DTA-Kurve von der Basislinie verwendet.

4.2.1.3 Röntgenanalyse

Der Phasenbestand der Zwischenprodukte, PZT-Pulver und Sinterproben wurde in einem Röntgendiffraktometer (Norelco, Philips, Cu K_α -Strahlung mit Ni-Filter, 40 kV, 20 mA) in einem Winkelbereich $2\theta = 15$ bis 70° untersucht. Zur qualitativen Auswertung der Röntgenreflexe wurden die ASTM-Standards verwendet.

* Die Messungen wurden bei der Fa. Stettner, Lauf bei Nürnberg, durchgeführt.

4.2.2 Charakterisierung der PZT - Rohstoffe

Teilchengrößenverteilung, spezifische Oberfläche, Morphologie und Kristallitgröße sind wichtige Eigenschaften eines Rohstoffs, die das Formgebungs- und Sinterverhalten des Werkstoffs beeinflussen.

Zur Untersuchung dieser Eigenschaften sind viele Meßmethoden entwickelt worden (36,37), deren Ergebnisse aber nur selten miteinander vergleichbar sind, da sie auf unterschiedlichen Messprinzipien beruhen. Jedes Verfahren bietet aber die Möglichkeit, die Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Rohstoffe miteinander zu vergleichen.

Bei den synthetischen Pulvern wurde die Morphologie durch eine mikroskopische Analyse in einem Rasterelektronenmikroskop (REM), die Teilchengrößenverteilung in einem Laser-Granulometer und die Kristallitgrößenverteilung aus der Röntgenlinienverbreiterung bestimmt.

Für die Beschreibung der Pulver ist die Definition des Begriffes " Teilchen " erforderlich. ONODA und HENCH (38) nehmen folgende Einteilungen vor:

Primäres Teilchen:

ein primäres Teilchen bildet eine diskrete Einheit mit niedriger Porosität und kann aus einem Einkristall, einem Polykristall oder einem Glas bestehen. Bilden mehrere ein Agglomerat, so wird die Größe des Primärteilchens als kleinste Teilchengröße ("ultimate particle size") bezeichnet.

Agglomerat:

ein Agglomerat setzt sich aus einer Vielzahl von primären Teilchen zusammen, die entweder durch Oberflächenkräfte (schwache Agglomerate) oder durch feste Brücken, wie sie z.B. bei der Calcination entstehen (feste Agglomerate), miteinander verknüpft sind. Während schwache A. schon durch geringe äußere Kräfte zerstört werden (z.B. durch Dispersion in einer Flüssigkeit), können feste A. nur durch Mahlen vollständig zerstört werden.

Teilchen:

ein Teilchen kann sowohl ein primäres T. als auch ein Agglomerat sein. Diese Einheit entsteht z.B. bei der Dispersion eines Pulvers in einer Flüssigkeit, wenn nach Aufhebung der Oberflächenkräfte nur noch primäre T. und feste A. vorliegen. Bei den meisten Verfahren zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung wird diese Einheit als charakteristische Größe gemessen.

Bei dieser Einteilung vermeiden DNODA und HENCH im Gegensatz zu LEIPOLD (39) den Begriff Aggregat (nach der Definition von LEIPOLD entspricht ein Aggregat dem hier verwendeten festen Agglomerat), da in der Keramik z.B. auch die groben Bestandteile eines Materials in einer feinkörnigen Matrix als Aggregat bezeichnet werden.

Zusätzlich ist eine Erklärung des Begriffes "Kristallit" erforderlich:

Kristallit:

unter einem Kristallit versteht man einen Bereich mit einheitlicher kristallographischer Orientierung (kohärent streuender Bereich) in einem Teilchen.

4.2.2.1 Pulvermorphologie

Für die mikroskopische Analyse wurde ein REM (JEOL U-3) verwendet.

Zur Herstellung der Präparate wurden die Pulver in Chloroform p.a. (1 mg auf 30 ml) mit einem Ultraschallbohrer (Fa. KLN) dispergiert. Während der Ultraschallung wurden einige Tropfen mit einem Glasstäbchen aus der Dispersion entnommen und auf einen sauberen Glasträger gegeben.

Bei dieser Präparationsmethode lagern sich die Teilchen nach der Verdunstung des Chloroforms sofort zu schwachen Agglomeraten zusammen, die aber bei der rein qualitativen Auswertung der REM-Bilder nicht stören.

Die Pulverpräparate wurden anschließend auf Probenträgern befestigt, mit Leitsilber versehen und mit Gold (2 mA, 1-2 min) besputtert.

4.2.2.2 Teilchengrößenverteilung

Ursprünglich sollte die Teilchengrößenverteilung der PZI-Pulver halbautomatisch mit einem Teilchengrößenzähler nach ENDTER und GEBAUER (TZG 3, Zeiss) aus den REM-Aufnahmen bestimmt werden.

Die Präparationstechniken, die dafür ausprobiert wurden (40), konnten jedoch eine Agglomeration der hochreaktiven Pulver nicht verhindern, die eine Auswertung der Bilder unmöglich machte.

Daher wurde die Teilchengrößenverteilung in einem Laser-Granulometer* (Mod. 226, Compagnie Industrielle Des Lasers, "CILAS") untersucht, bei diesem Meß-

* Die Messungen wurden bei der Fa. Dyckerhoff, Wiesbaden, durchgeführt.

verfahren wird die Bildung von schwachen Agglomeraten durch eine Dispersion der Pulver während der Messung verhindert.

Messprinzip des Laser - Granulometers:

Das in einer Flüssigkeit dispergierte Pulver wird durch eine Meßküvette geleitet, die von einem Laserstrahl durchleuchtet wird. Jedes Teilchen wird zum Ausgangspunkt eines Beugungsgitters, und durch die Überlagerung der Beugungsfiguren entsteht ein System konzentrischer Ringe in der Beobachtungsebene, deren Durchmesser über die Funktion von AIRY eindeutig mit dem Teilchendurchmesser verknüpft sind. Aus dem komplexen Beugungsbild und der Lichtintensität kann der Durchmesser und die Anzahl der Teilchen in der Dispersion ermittelt werden.

Die in den verschiedenen Winkelbereichen gebeugten Anteile der Gesamtintensität des Lasers werden in einem lichtempfindlichen Empfänger hinter der Küvette erfaßt und in einem Rechner in eine Durchgangssummenverteilung umgerechnet. Der Meßbereich des Gerätes liegt zwischen 2 und 128 μm ; die hier gemessenen Teilchen sind entweder primäre T. oder feste Agglomerate. Eine Unterscheidung wird durch den Vergleich zwischen den REM-Aufnahmen der Pulver und den hier gemessenen Verteilungen möglich.

4.2.2.3 Kristallitgrößenverteilung

Die bei der Teilchengrößenverteilung gemessenen primären T. und festen A. setzen sich in der Regel aus einer Vielzahl von Kristalliten zusammen.

Da die Kristallitgröße eines Pulvers von den Herstellungs- und Calcinationsbedingungen abhängt, bietet die Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung eine zusätzliche Charakterisierungsmöglichkeit und einen Vergleich zwischen den einzelnen Pulvern. Im Gegensatz zur Teilchengröße, die noch mit optischen Systemen untersucht werden kann, muß die Kristallitgröße aus der Röntgenlinienverbreiterung des Pulvers ermittelt werden.

Eine Verbreiterung der Röntgenlinien tritt auf :

1. bei Kristallen, deren Struktur durch Baufehler oder durch Gitterverzerrungen stark gestört ist,
2. bei Kristallen, die sehr klein sind ($\leq 100 \text{ nm}$).

Die mittlere Kristallitgröße $\bar{D}$ kann mit der SCHERRER-Formel

$$\bar{D} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

wobei

θ = BRAGG'scher Reflexionswinkel ,

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

aus der Linienbreite b ermittelt werden. Die Berechnung der Kristallitgrößenverteilung feinkristalliner Pulver, die nach dem Verfahren von TOMANDL (41) durchgeführt wurde, erfordert jedoch größeren mathematischen Aufwand:

die gemessenen Röntgenreflexe $h(x)$ der Substanz werden als eine Faltung der Apparatefunktion $g(x)$ mit der Verbreiterungsfunktion $f(x)$ angesehen:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \cdot g(x-u) du \quad (9)$$

Vernachlässigt man den Einfluß von Gitterstörungen (Fall 1), so kann man die Verbreiterungsfunktion $f(x)$ zur Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung $W(D)$ verwenden. Durch eine Entfaltung mit der FOURIERanalyse wird die tatsächliche Verbreiterungsfunktion $f(x)$ berechnet und in eine Reihe von LO-RENTZfunktionen variabler Linienbreiten entwickelt:

$$f(x) = \int_0^{\infty} V(b) \frac{b^2}{x^2 + b^2} db \quad (10)$$

Die Verteilung der Linienbreiten $V(b)$ ermöglicht dann die Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung $W(D)$:

$$W(D) = k \cdot D^2 \int_0^{\infty} b^3 e^{-2cDb} V(b) db \quad (11)$$

wobei

k = Normfaktor

$$c = \frac{\pi \cos \theta}{\lambda}$$

Im Röntgendiffraktometer mit automatischem step-scan-Zusatz wurden die (100)-Reflexe der PZT-Pulver im Winkelbereich $2\theta = 20 - 23^\circ$ schrittweise abgefahren und die Impulsraten auf Lochstreifen ausgestanzt (Schrittbreite 0.02° , Meßzeit 100 sec).

Als Apparatefunktion wurde der (100)-Reflex einer gesinterten, grobkristallinen (Korngröße ca. $5 \mu m$) PZT-Probe gleicher Zusammensetzung verwendet. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms TORVF (42) im Institutseigenen Rechner (Nova 820, Data General) . Die Empfindlichkeit der Methode wurde an unterschiedlich calcinierten synthetischen $BaTiO_3$ -Pulvern überprüft, die Ergebnisse sind in Anhang 8 zusammengefaßt.

4.2.3 Charakterisierung der PZT - Keramik

4.2.3.1 Dichte

Die Roh- und Sinterdichten wurden aus dem Gewicht und dem geometrisch bestimmten Volumen der Proben berechnet.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Rohdichten von PZT S, S+M und A (nach Ausbrennen des Plastifizierers) wurden aus je 20 - 30 Meßwerten berechnet; für die Bestimmung der mittleren Sinterdichte standen nur 2 - 3 Proben einer Sintercharge zur Verfügung, die angegebenen Abweichungen beruhen hier auf einer Fehlerabschätzung der geometrischen Volumenbestimmung.

4.2.3.2 Mikrogefüge und Korngröße

Die Entwicklung des Mikrogefüges in Abhängigkeit von der Sintertemperatur wurde an einigen ausgewählten Proben im REM untersucht und die Korngrößenverteilungen aus den Gefügebildern ausgewertet.

Probenpräparation :

Zum Schleifen und Polieren wurden die Keramikscheibchen mit Kunstharz auf einer Metallunterlage fixiert, von der sie im polierten Zustand bei $T > 100^{\circ}\text{C}$ leicht entfernt werden konnten. Auf diese Weise konnte ein Einbetten in Gießharz, der beim Ätzen und bei der Untersuchung im REM stört, vermieden werden. Die Proben wurden zuerst auf einer Glasplatte mit SiC - Pulver (Körnung 1000) naß auf gleiche Dicke geschliffen. Anschließend wurden die Oberflächen auf Zedernholz furnier (Schütze und Stock, Lauenburg) mit wasserlöslichen Diamantpasten (30, 15, 7, 3, 1 und $0.25\text{ }\mu\text{m}$) von Hand poliert. Vor der Betrachtung des Gefüges im REM wurden die Korngrenzen der Keramik chemisch geätzt (1n HCl + 1 Tropfen HF auf 100 ml, Ätzdauer 7 sec), die Oberfläche mit Gold besputtert (2 mA, 1.5 min) und die Kanten der Proben mit Leitsilber versehen.

Die in den REM - Bildern eingeblendeten, mit Zahlen versehenen Balken entsprechen einer Strecke in μm .

Auswertung der Gefügebilder :

Die Gefügebilder der Proben wurden halbautomatisch in einem Teilchengrößenzähler (TZG 3, Zeiss) ausgewertet und die Kreisdurchmesserverteilungen (KDV) mit Hilfe des Programms TOTGZ (43) berechnet.

Bei der Auswertung im TGZ 3 wird auf die einzelnen Kornanschnitte des Gefügebildes ($V = 4 \times 10^3$) von unten ein Lichtkreis projiziert, dessen Durchmesser bis zur subjektiven Flächengleichheit dem nicht kreisförmigen Kornquerschnitt angepaßt wird. Die Anzahl der ausgemessenen Körner wird als Funktion des Äquivalentdurchmessers in einer Zähleranordnung gespeichert und aus diesen Werten die KDV berechnet.

Da die polierten Proben sehr homogene, monodisperse Gefüge ohne Riesenkornwachstum zeigten, wurden nur 400 - 800 Körner je Probe ausgemessen.

4.2.3.3 Elektrische Messungen

Die Messung* und Auswertung der dielektrischen und piezoelektrischen Größen erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften der IRE Standards on Piezoelectric Crystals (44).

Relative Dielektrizitätszahl $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ und Verlustwinkel $\tan \delta$:

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ und die Klemmenkapazität C_k der in Richtung der $z(3)$ -Achse polarisierten Keramikscheibchen wurden in einer Kapazitätsmeßbrücke (HP 4270 A) bei $f = 1$ kHz und $U_{eff} = 1$ V gemessen.

Die relative Dielektrizitätszahl $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ wird aus der Klemmenkapazität C_k und den Probenabmessungen berechnet :

$$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = \frac{C_k \cdot d}{F \cdot \epsilon_0} \quad (12)$$

wobei

C_k = Kapazität der Probe bei $f = 1$ kHz in pF

d = die Dicke des Dielektrikums in cm

F = die Fläche der Elektroden in cm^2

$\epsilon_0 = 0.0885 \text{ pF/cm}$

* Die Polarisation der Keramik und die elektrischen Messungen wurden im Institut für Werkstofftechnik (IWT) der Firma Rosenthal von Herrn Ing. Schelter durchgeführt.

Planarer Koppelfaktor k_p :

Bei den Keramikscheibchen, die senkrecht zur Polarisationsachse mit Elektroden versehen sind und im elektrischen Wechselfeld radial schwingen, wurde der planare Koppelfaktor k_p nach der Resonanzmethode bestimmt. Hierzu werden Serienresonanzfrequenz f_s und Parallelresonanzfrequenz f_p der Grundradialschwingung ermittelt. Die Berechnung des Koppelfaktors k_p wird nach folgender Formel vorgenommen (45) :

$$\frac{1}{k_p^2} = \frac{a}{\delta_r} + b \quad (13)$$

wobei

$$a = 0.395$$

$$b = 0.574$$

$$\delta_r = \frac{f_p - f_s}{f_s}$$

4.3 Experimentelles Flußdiagramm

Die im vorhergehenden Kapitel besprochenen Untersuchungsmethoden werden zur Charakterisierung der synthetisch hergestellten Zwischenprodukte, der PZT - Rohstoffe und den daraus gefertigten Keramiken verwendet.

In Abb. 13 ist auf der linken Seite der experimentelle Aufbau in Form eines Flußdiagrammes dargestellt, die während der einzelnen Präparations-schritte vorgenommenen Untersuchungen erscheinen in der mittleren Spalte und die entsprechenden Ergebnisteile in der rechten Spalte .

Zu Beginn wird die Zusammensetzung der Chemikalien überprüft, um die Stöchiometrie der daraus hergestellten Rohstoffe zu gewährleisten.

Die Zwischenprodukte, die aus der Lösung durch Sprühtrocknen ("PZT" S) und Acetontrocknen ("PZT"A) abgeschieden werden, werden chemisch analysiert und aus den Ergebnissen ihre chemische Zusammensetzung berechnet. Die thermische Zersetzung in das Endprodukt PZT wird mit DTA/TG untersucht.

Der Phasenbestand der Endprodukte, deren Calcination in zwei Schritten erfolgt, wird anschließend im Röntgendiffraktometer überprüft. Nach der Homogenisierung der Pulver in der Vibrationskugelmühle (PZT S und PZT A) bzw. in der Scheibenschwingmühle (PZT S+M) stehen zur Weiterverarbeitung drei synthetische PZT-Pulver bereit, die durch die Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung, der Morphologie und der Teilchengrößenverteilung charakterisiert werden.

Die Zusammensetzung der calcinierten Rohstoffe wird mit der chemischen Analyse überprüft, bei den weiteren Experimenten kommt nur jeweils eine Charge sprühgetrockneter und acetontrockneter Rohstoff zur Anwendung, um den Verlauf der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Sintertemperatur nicht zu verfälschen.

Nach der Formgebung werden die Rohlinge aus PZT S, PZT S+M und PZT A in einem Temperaturbereich von 1100 bis 1350°C gesintert.

Nach der Bestimmung von Dichte, Gewichtsverlust und Phasenbestand werden die elektrischen Eigenschaften der polarisierten Proben gemessen. Da diese, bei gleicher chemischer Zusammensetzung, von der Dichte und dem Mikrogefüge der Keramik abhängig sind, wird die Entwicklung des Mikrogefüges in Abhängigkeit von der Sintertemperatur untersucht und die Korngrößenverteilungen aus den Gefügebildern ausgewertet.

EXPERIMENTELLER AUFBAU:

UNTERSUCHUNGEN:

ERGEBNISSE IN KAP.:

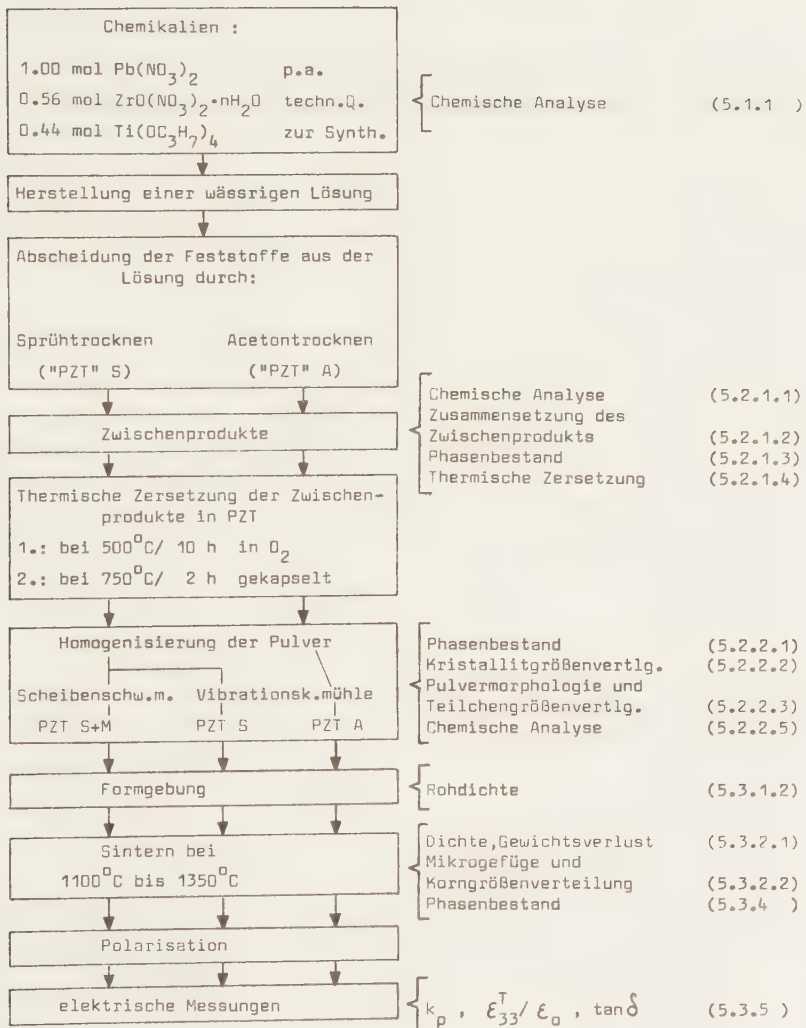


Abb. 13: Experimenteller Aufbau und Untersuchungen an Chemikalien, Zwischenprodukten, PZT - Rohstoffen und PZT - Keramik

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Chemikalien

Die Chemikalien Bleinitrat, Zirkoniumnitratpentahydrat und Tetraisopropyl-orthotitanat, die als Ausgangsverbindungen für die chemische Präparation der PZT - Rohstoffe durch Abscheidung aus der Lösung dienten, wurden vor der Verarbeitung chemisch analysiert.

5.1.1 Analysenergebnisse

" $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ", techn. Qual., Fa. Roth :

Bei der chemischen Analyse von 4 Chargen der Verbindung wurden folgende Zr, N und H - Gehalte festgestellt:

Tabelle 2: Analysenergebnisse von " $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ " sowie die theoretischen Gehalte der Verbindungen $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	Gew.% Zr	Gew.% N	Gew.% H	Gew.%(N+H)
Mittelwerte aus 4 Chargen				
" $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ "	32.3 ± 0.2	9.7 ± 0.2	1.67 ± 0.02	11.28
theoretische Werte				
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.13	10.48	1.51	11.99
Zirkonylnitrat				
theoretische Werte				
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	21.24	13.05	2.35	15.40
Zirkoniumnitratpentahydrat				

Nach GMELIN (47) ist Zirkoniumnitratpentahydrat eine instabile Verbindung, die nur durch Einengen der Lösung im Vakuum und in Gegenwart wasserentziehender Substanzen dargestellt werden kann, an Luft zerfällt sie allmählich unter Abgabe von HNO_3 in Zirkonylnitrat, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Bei einem Vergleich der analysierten Zr, N und H - Gehalte der Chemikalie mit den theoretischen Werten der Verbindungen Zirkoniumnitratpentahydrat und Zirkonylnitrat in Tabelle 2 erkennt man, daß die als "Zirkoniumnitratpentahydrat" bezeichnete Chemikalie in Zirkonylnitrat zerfallen ist.

Bei einem Vergleich des IR-Absorptionsspektrums der Chemikalie mit den Spektren von Zirkoniumnitratpentahydrat und Zirkonylnitrat aus der Literatur(48) konnte diese ebenfalls eindeutig als Zirkonylnitrat identifiziert werden.

Da die Zr- Gehalte der einzelnen Chargen differieren, wurde jede verwendete Charge chemisch analysiert und anschließend in den entsprechenden Mengen eingewogen.

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, zur Synthese, Fa. Merck-Schuchardt :

Die chemische Analyse der vorliegenden Verbindung auf ihre Ti, C und H - Gehalte ergab eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten:

Tabelle 3: Analyseergebnisse von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ und die theoretischen Gehalte der Verbindung

	Gew.% Ti	Gew.% C	Gew.% H	Gew.%(C+H)
Analysewerte von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	16.65	54.78	6.50	61.28
theoretische Werte von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	16.85	50.70	9.92	60.62

Die in den Ausgangslösungen verwendeten Mengen an Tetraisopropylorthotitanat wurden daher nach den theoretischen Gehalten berechnet und im entsprechenden Mengenverhältnis zugegeben.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, p.a. , Fa. Merck :

Eine chemische Analyse des Pb-Gehalts wurde nicht durchgeführt, da bei der verwendeten Chemikalie ein Mindestgehalt von 99.5% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ garantiert wird. Die Substanz ist wasserfrei, das ergab eine Überprüfung der Gewichtskonstanz nach einer Trocknung bei 130°C im Trockenschrank. Die Analyse des Stickstoffgehalts ergab eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Die zur Herstellung der Lösung benötigten Mengen an $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurden daher nach den theoretischen Gehalten der Verbindung berechnet und anschließend eingewogen.

5.1.2 Diskussion

Da die Stöchiometrie der chemisch präparierten Rohstoffe entscheidend von der Qualität der verwendeten Ausgangsverbindungen abhängt, müssen diese unbedingt auf ihre chemische Zusammensetzung hin überprüft werden.

Bei der Analyse der Chemikalien erwies sich das als "Zirkoniumnitratpentahydrat" angebotene Zirkonylnitrat aufgrund der schwankenden Zr-Gehalte der einzelnen Chargen als Unsicherheitsfaktor. Da jedoch keine andere Firma in der BRD reines und stöchiometrisches Zirkonylnitrat anbietet, mußte diese Chemikalie verwendet werden, um eine zeitraubende Lieferung aus dem Ausland zu umgehen.

Bei der Herstellung von größeren Mengen synthetischer Rohstoffe empfiehlt es sich, Stammlösungen aus Zirkonylnitrat und Bleinitrat zu verwenden, wobei die einmal analysierten Lösungen dann in exakten Mengenverhältnissen miteinander kombiniert werden können. Dieses Verfahren bietet eine höhere Analysengenauigkeit und damit eine bessere Reproduzierbarkeit von Zr und Pb in den Rohstoffen. Die Nitrats von Zr und Pb wurden wegen ihrer hohen Löslichkeiten und niedrigen Zersetzungstemperaturen verwendet. Zusätzlich garantieren sie die Stabilität des Ti^{4+} in der Lösung, die bei einer 0.6 molaren Konzentration einen pH $\leq$ 0.5 besitzt. Das Tetraisopropylorthotitanat sollte jedoch grundsätzlich erst kurz vor der Sprühtrocknung bzw. Acetontrocknung zu der Stammlösung zugegeben werden, da das Ti^{4+} auch in einer stark sauren Lösung nur über Stunden stabil bleibt.

Viele Elemente, die als Dotierungen in PZT verwendet werden, liegen auch in Form von Nitraten vor oder können aus den Oxiden durch einen Säureaufschluß in HNO_3 gelöst werden, dies erleichtert die Übertragung der synthetischen Herstellungsverfahren auf komplexere Systeme.

Das Problem der umweltbelastenden Produkte, die bei der thermischen Zersetzung der Nitrats entstehen, führte zu dem Versuch, die Acetats von Zr und Pb zu verwenden. Diese besitzen den Vorteil, daß sie bei der Umwandlung in die Oxide nur H_2O und CO_2 abspalten. Mit diesen Verbindungen kann in der Lösung aber nur ein pH = 1.0 eingestellt werden, der zur Stabilisierung des Ti^{4+} nicht ausreicht.

Daher erscheint es sinnvoller, bei einer Herstellung von großen Mengen synthetischen PZT's zwar Nitrats zu verwenden, aber bei der Calcination eine Reinigung der entstehenden Abgase vorzunehmen.

5.2 P Z T - Rohstoffe

5.2.1 Zwischenprodukte

Aus der wässrigen Lösung von Bleinitrat, Zirkonylnitrat und Tetraisopropyl-orthotitanat wurden die Feststoffe durch Sprühtrocknen ("PZT" S) und Aceton-trocknen ("PZT" A) abgeschieden.

Bei beiden Methoden erfolgt die Synthese der PZT - Rohstoffe indirekt, d.h. über ein Zwischenprodukt, dessen Zusammensetzung aus den Ergebnissen der chemischen Analyse berechnet werden kann. Der Phasenbestand des Zwischenproduktes wird im Röntgendiffraktometer überprüft und seine Umwandlung in PZT mit DTA/TG untersucht.

5.2.1.1 Chemische Analyse

Die sprühgetrockneten und acetontrockneten Zwischenprodukte enthalten folgende Mengen an Pb,Zr,Ti,C,H und N :

Tabelle 4: Analysenergebnisse der sprühgetrockneten ("PZT" S) und acetontrockneten ("PZT" A) Zwischenprodukte

Gew. % :	Pb	Zr	Ti	N	C	H	(C+H+N)
"PZT" S							
Charge 10	39.5	10.3	3.8	6.07	.78	.68	7.53
"PZT" S							
Charge 11	-	-	-	5.84	.72	.68	7.24
"PZT" A							
Charge 21	-	-	-	6.41	.36	.36	7.13
"PZT" A							
Charge 22	-	-	-	6.59	.46	.72	7.77

Die analysierten Chargen zeigen Stickstoffgehalte von 5.8 bis 6.6 Gew.% und wechselnde Kohlenstoff- sowie Wasserstoffgehalte . < 1 Gew.% .

Die Stickstoffwerte weisen auf einen hohen Anteil an Nitraten in den Zwischenprodukten hin, der bei "PZT" A höher liegt als bei "PZT" S.

Die Spuren von Kohlenstoff stammen von der metallorganischen Ti-Verbindung, während die analysierten Wasserstoffgehalte auf H_2O in den Zwischenprodukten hinweisen. Da die Trocknung des in Aceton ausgefällten Pulvers nicht wie bei der Sprühtrocknung unter konstanten Bedingungen durchgeführt wurde, zeigen die "PZT" A- Chargen auch eine größere Schwankung im H_2O -Gehalt.

Bei der Spurenanalyse mit der AAS wurden bei einer im Sprühturm hergestellten Charge ("PZT" S 10) folgende Verunreinigungen* nachgewiesen :

Tabelle 5: Verunreinigungen im Zwischenprodukt "PZT" S Charge 10

	Gew.%		Gew.%
SiO_2	0.070	CaO	0.0055
Na_2O	0.134	MnO	0.0003
K_2O	0.0019	CuO	0.0090
Fe_2O_3	0.0070	ZnO	0.0083
MgO	0.00035	Cr_2O_3	<0.0002

Das Pulver zeigt relativ hohe Gehalte an Na und Si, die mit großer Wahrscheinlichkeit über das nur in technischer Qualität erhältliche Zirkonylnitrat eingebracht worden sind, die anderen Elemente, die in PZT als Dotierung wirken können, liegen lediglich im ppm - Bereich vor.

Ein acetontrocknetes Zwischenprodukt wurde nicht untersucht, da Art und Menge der Verunreinigungen aufgrund der Tatsache, daß die gleichen Ausgangslösungen verwendet wurden, mit denen das sprühtrockneten Pulvers vergleichbar sein sollten.

5.2.1.2 Zusammensetzung der Zwischenprodukte

Bei den verwendeten Verfahren erfolgt die Synthese der PZT - Pulver über ein Zwischenprodukt, da die Temperaturen bei der Herstellung (Acetonmethode: $20 - 150^{\circ}C$, Sprühturm: $100 - 300^{\circ}C$) nicht zu einer Zersetzung der Nitrate

* Die Analyse wurde am Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen von Herrn Dr. Bastius vorgenommen

in ihre Oxide ausreichen :

Zirkonylnitrat (47) zerfällt oberhalb 120°C stufenweise in immer basischer werdende, stets hydratisierte Salze und ist bei 300°C vollständig in ZrO_2 umgewandelt.

Bleinitrat (49) zersetzt sich ebenfalls schrittweise unter Abgabe von NO_2 und O_2 oberhalb 300°C und liegt bei 500 - 600°C (hierüber gibt es unterschiedliche Angaben) als PbO vor.

Aus der wässrigen Lösung von Bleinitrat, Zirkonylnitrat und Tetraisopropyl-orthotitanat werden daher Pb und Zr wieder in Form von Nitraten abgeschieden, während das Ti aufgrund seiner großen Affinität zu Sauerstoff mit hoher Wahrscheinlichkeit zu TiO_2 reagiert.

Eine innige, homogene Mischung dieser Verbindungen kann mit der "Summenformel" :



beschrieben werden. In der folgenden Tabelle 6 sind die Analysenergebnisse der Zwischenprodukte "PZT" S und "PZT" A den theoretischen Werten dieser "Verbindung" gegenübergestellt :

Tabelle 6: Analysenergebnisse von "PZT" S und "PZT" A und die theoretischen Werte von $\left[Pb(NO_3)_2 \right]_{1.0} \cdot \left[ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \right]_{.56} \cdot \left[TiO_2 \right]_{.44}$

Gew. %	Pb	Zr	Ti	C	H	N	(C+H+N)	Gew.verl.* in %	MG
"PZT" A Charge 21	-	-	-	.36	.36	6.41	7.13	33.5	-
"PZT" S Charge 10	39.5	10.3	3.8	.78	.68	6.07	7.53	36.0	-
Theoret. Werte	40.3	9.92	4.09	-	.44	8.49	8.93	36.4	514.7

*

Der in der Tabelle angegebene Gewichtsverlust entsteht bei der thermischen Zersetzung der Zwischenprodukte in PZT (siehe Kap. 5.2.1.4)

Die niedrigeren Stickstoffgehalte in den Zwischenprodukten lassen sich sehr gut mit der bei $T > 120^{\circ}\text{C}$ beginnenden Umwandlung des Zirkonylnitrats in basischere Salze erklären, wobei der sprühgetrocknete Feststoff, bedingt durch die höheren Temperaturen bei der Herstellung, einen geringeren Anteil an Stickstoff und damit eine weiter fortgeschrittene Zersetzung des Zirkonylnitrats zeigt.

Abgesehen von den abweichenden Pb, Zr und Ti - Werten, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, da die Stöchiometrie der synthetischen Rohstoffe an calcinierten Pulvern überprüft wird (siehe Kap. 5.2.2.5), besteht eine recht gute Übereinstimmung der Analysenergebnisse mit den Werten der theoretischen "Summenformel".

Man kann daraus schließen, daß als Zwischenprodukte bei der Sprühtrocknung und der Acetonmethode eine Mischung der Verbindungen Bleinitrat, Zirkonylnitrat bzw. basischere Nitrate und Titandioxid anfällt, zusätzlich enthält der Feststoff noch Reste von Kohlenstoff.

5.2.1.3 Phasenbestand

In den Röntgendiffraktometeraufnahmen der Zwischenprodukte können alle auftretenden Reflexe als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ identifiziert werden. Reflexe von $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. basischere Salze und von TiO_2 , die nach den vorhergegangenen Überlegungen ebenfalls im Zwischenprodukt vorliegen, wurden nicht gefunden.

Der Nachweis der Zirkonnitrate wird dadurch erschwert, daß die Reflexe mit hoher Intensität mit denen von Bleinitrat übereinstimmen, während die fehlen-Reflexe von TiO_2 auf einen röntgenamorphen Zustand schließen lassen. Die damit verbundene höhere Reaktivität des Pulvers ist bei der thermischen Zersetzung in PZT jedoch von Vorteil.

5.2.1.4 Thermische Zersetzung

Die thermische Zersetzung der Zwischenprodukte "PZT" S und "PZT" A sowie die der Nitrats $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis zu einer Temperatur von 600°C zeigen die DTA/TG - Kurven in Abb. 14 :

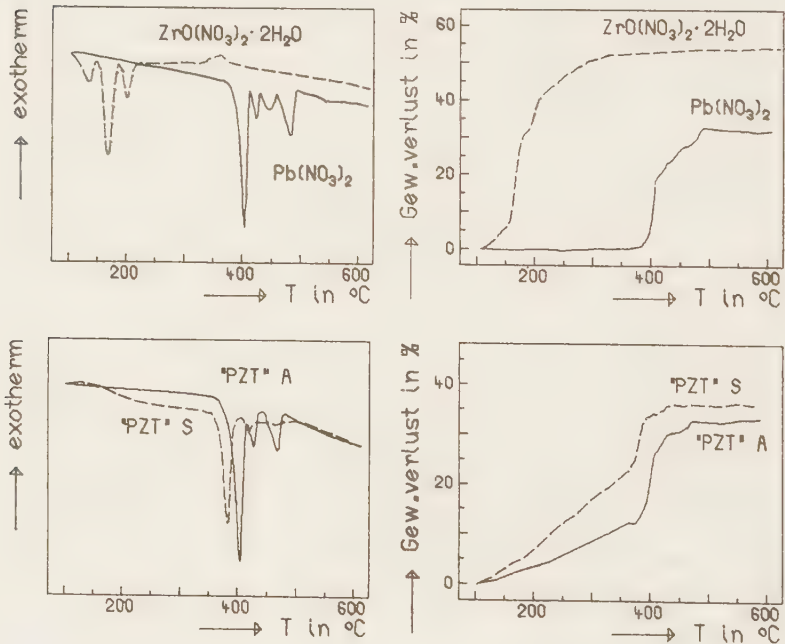


Abb. 14 : DTA/TG - Untersuchungen an Bleinitrat, Zirkonylnitrat und den Zwischenprodukten "PZT" S (Charge 10) und "PZT" A (Charge 21) bis zu einer Temperatur von 600°C

Die schrittweise Zersetzung der beiden Metallnitrats in ihre Oxide ist in den DTA - Kurven gut zu erkennen. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben (47,49) erfolgt die Umwandlung des Zirkonylnitrats zwischen 100 und 300°C , während die Reaktion bei Bleinitrat erst bei ca. 380°C einsetzt und

bei 500°C beendet ist. Dieser Reaktionsablauf ist auch in den TG - Kurven der beiden Nitratverbindungen zu erkennen.

Die Zersetzung der Zwischenprodukte "PZT" S und "PZT" A beginnt, wie aus den TG - Kurven zu ersehen ist, schon bei 120 - 150°C und kann der Reaktion des Zirkonylnitrats in basischere Nitrats unter Abspaltung von HNO_3 sowie der Verdampfung von CO_2 und H_2O zugeordnet werden. Die Umwandlung des im Zwischenprodukt vorhandenen Bleinitrats setzt dagegen erst bei 350 - 380°C ein. Die Abgabe der leichtflüchtigen Bestandteile NO_2 , CO_2 und H_2O , die nach der chemischen Analyse im Zwischenprodukt enthalten sind, ist im sprühgetrockneten Feststoff bei ca. 430°C, im acetongetrockneten bei ca. 470°C beendet.

Die unterschiedlichen C,H,N - Gehalte in den Zwischenprodukten (bei "PZT" S Charge 10:7.53 Gew.%, bei "PZT" A Charge 21:7.13 Gew.%, siehe Tabelle 4) bewirken bei "PZT" S einen Gewichtsverlust von 36 %, bei "PZT" A von 33.5 % .

Bei der Betrachtung der DTA - Kurven der beiden Zwischenprodukte können die endothermen Peaks zwischen 380 und 500°C eindeutig der Zersetzung des Bleinitrats in Bleioxid zugeordnet werden. Die Umwandlung des sprühgetrockneten Pulvers beginnt bei ca. 20 K niedrigeren Temperaturen und ist, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TG, bei ca. 430°C abgeschlossen, die des acetongetrockneten bei ca. 470°C .

Die Zersetzung des im Zwischenprodukt enthaltenen Zirkonylnitrats kann mit der DTA nicht nachgewiesen werden, da, bedingt durch die Temperaturbehandlung des Pulvers im Sprühturm bzw. im Trockenschrank, bereits eine Umwandlung in basischere Nitrats eingeleitet hat. Die bei der Zersetzung auftretenden thermischen Effekte "verschmieren" daher ineinander und können mit der gewählten Empfindlichkeit der Apparatur nicht mehr nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit den TG - Untersuchungen erstmals der Nachweis von Zirkonylnitrat bzw. basischeren Nitrats in den Zwischenprodukten gelungen ist, bisher konnte dies lediglich durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bei der Berechnung der chemischen Zusammensetzung begründet werden.

Da die thermische Zersetzung der Zwischenprodukte nach DTA/TG bei 500°C abgeschlossen ist, müssen die Rohstoffe nach der 1. Calcination bei 500°C/10 h entweder aus Metalloxiden, Zwischenphasen wie PbTiO_3 und PbZrO_3 oder bereits aus PZT bestehen. Dies wird im folgenden Kapitel mit der röntgenographischen Phasenanalyse der Rohstoffe untersucht.

5.2.2 Endprodukte

Die Zwischenprodukte "PZT" S und "PZT" A wurden in zwei Calcinationsschritten in die PZT - Phase umgewandelt. Nach der Homogenisierung, bei der ein Teil des sprühtrockneten Pulvers in der Scheibenschwingmühle zur Zerstörung der Hohlkugeln gemahlen wird, werden die synthetischen Rohstoffe durch die Untersuchung der Kristallitgrößenverteilung, der Morphologie und der Teilchengrößenverteilung charakterisiert.

5.2.2.1 Phasenbestand

Nach der 1. Calcination bei 500°C / 10 h zeigen sich deutliche Unterschiede im Phasenbestand bei PZT S und PZT A :

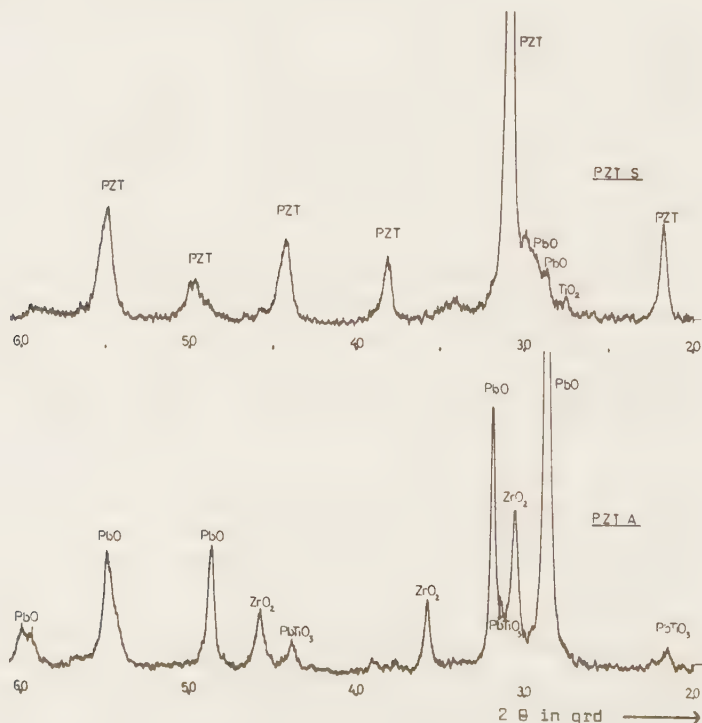


Abb. 15 : Röntgenpulverdiagramme von PZT S und PZT A nach der 1. Calcination bei 500°C / 10 h

Das sprühgetrocknete Zwischenprodukt hat sich bereits bei 500°C fast vollständig in die PZT - Phase umgewandelt, daneben kann man in der Röntgen - diffraktometeraufnahme in Abb. 15 nur noch Spuren von PbO und TiO_2 erkennen.

Das acetontrocknete Pulver dagegen besteht noch ausschließlich aus den Oxiden PbO und ZrO_2 sowie PbTiO_3 , PZT - Reflexe sind nicht vorhanden.

Nach der 2. Calcination bei 750°C / 2 h ist bei beiden Rohstoffen eine vollständige Umsetzung in die PZT - Phase zu erkennen :

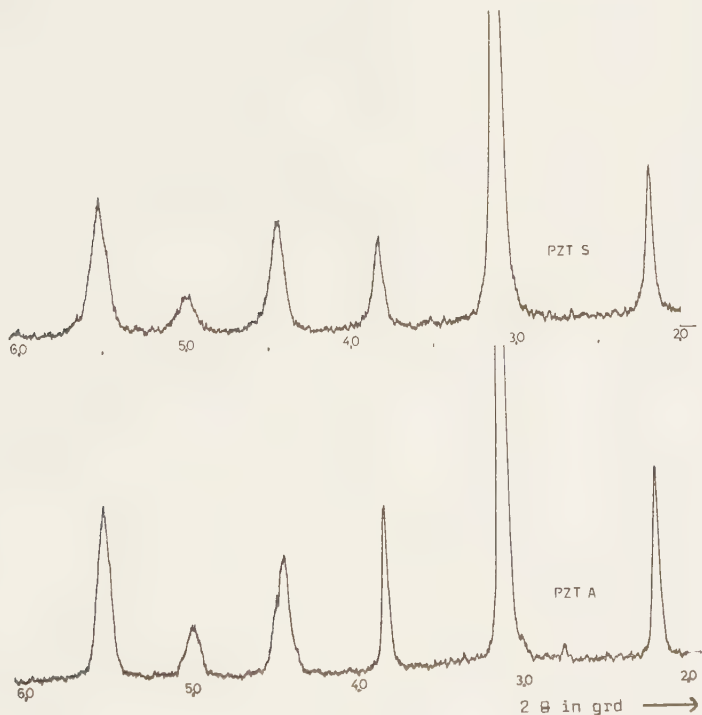


Abb. 16 : Röntgenpulverdiagramme von PZT S und PZT A nach der 2. Calcination bei 750°C / 2 h

Reflexe von unreaktiertem ZrO_2 oder TiO_2 , die bei konventionell hergestellten Pulvern auch noch bei wesentlich höheren Reaktionstemperaturen vorhanden sind, können in den synthetischen Rohstoffen nicht mehr nachgewiesen werden.

Die relativ breiten PZT - Reflexe lassen auf eine feinkristalline Ausbildung der Pulver schließen, deren Kristallitgrößenverteilung im nächsten Kapitel besprochen wird.

5.2.2.2 Kristallitgrößenverteilung

Die Kristallitgröße eines Pulvers wird von den Herstellungsbedingungen (Herstellungsverfahren, Calcination, Mahlprozeß) beeinflusst und wird daher neben der Pulvermorphologie und Teilchengrößenverteilung sinnvollerweise zur Charakterisierung der synthetischen Rohstoffe verwendet.

Von den bei 750°C / 2 h calcinierten Pulvern wurden die (100) - Reflexe bei PZT S und PZT A nach der Homogenisierung in der Vibrationskugelmühle, bei PZT S+M nach der Zerstörung der Hohlkugeln in der Scheibenschwingmühle im Röntgendiffraktometer schrittweise abgefahren. Aus der Röntgenlinienverbreiterung der Pulver (siehe Kap. 4.2.2.3) ergeben sich folgende Kristallitgrößenverteilungen und mittlere Kristallitgrößen :

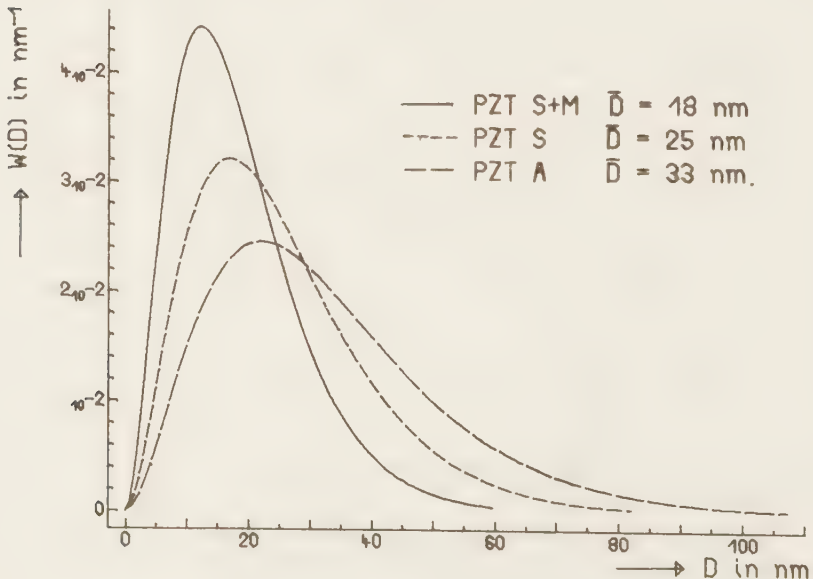


Abb. 17 : Kristallitgrößenverteilungen der Pulver PZT S, PZT S+M und PZT A
(Calcinationstemperatur 750°C , Haltezeit.2h, Aufheizgeschw.200 K/h)

Die einzelnen Rohstoffe zeigen hinsichtlich der Kristallitgröße deutliche Unterschiede :

Das acetongetrocknete PZT A, das durch eine Ausfällung der Feststoffe bei Raumtemperatur entstanden ist, besitzt eine mittlere Kristallitgröße von 33 nm ; das sprühgetrocknete PZT S, bei dem die Feststoffe bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C auskristallisieren, zeigt mit 25 nm eine niedrigere mittlere Kristallitgröße als PZT A.

Beim sprühgetrockneten und gemahlene PZT S+M wurden durch die Behandlung in der Scheibenschwingmühle Spannungen im Kristallgitter erzeugt, die eine zusätzliche Verbreiterung des (100)-Reflexes verursacht haben. Dadurch führt die Auswertung der Röntgenlinienverbreiterung zu einer Erniedrigung der mittleren Kristallitgröße auf 18 nm .

Da die PZT - Rohstoffe unter den gleichen Bedingungen calciniert wurden, sind die unterschiedlichen Kristallitgrößen auf die Herstellungsverfahren (Sprühtrocknen und Acetontrocknen) und zusätzlich bei PZT S+M auf die Mahlbehandlung zurückzuführen.

Der Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Pulvercharakteristika wird im Kapitel 5.2.2.4 eingehender besprochen.

5.2.2.3 Teilchengrößenverteilung und Pulvermorphologie

Die im Laser-Granulometer gemessenen Durchgangssummenverteilungen von PZT S, PZT A und PZT S+M, das in der Scheibenschwingmühle zerkleinert wurde, sind in Abb. 21 eingetragen, die REM - Aufnahmen der entsprechenden Pulver sind zur besseren Übersicht auf der gegenüberliegenden Seite in den Abb. 18, 19 und 20 zusammengestellt.

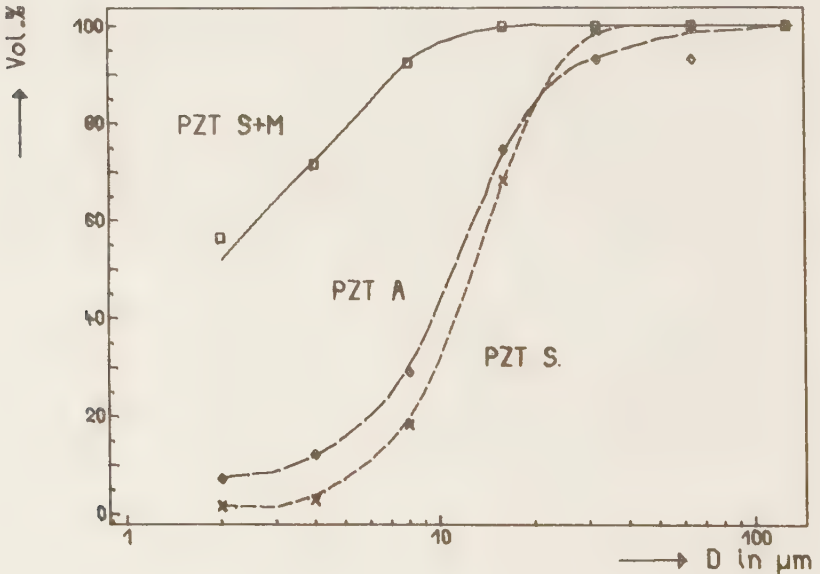


Abb. 21 : Durchgangssummenverteilung der Rohstoffe PZT S, PZT S+M und PZT A
(Calcination bei 750°C / 2 h)

PZT A : das in Aceton ausgefällte Pulver besteht nach der Homogenisierung in der Vibrationskugelmühle aus unregelmäßig geformten primären Teilchen, deren längste Ausdehnung in der Größenordnung von 10 µm liegt (Abb. 18). Bei einzelnen Teilchen sind Poren sichtbar, die bei der Entgasung der leichtflüchtigen Bestandteile während der thermischen Zersetzung entstanden sind. Die Durchgangssummenkurve von PZT A in Abb. 21 zeigt eine sehr breite Verteilung des Pulvers, in dem sowohl primäre Teilchen unter 2 µm als auch feste

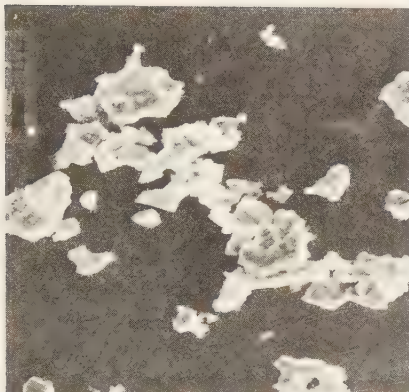


Abb. 18 :

REM - Aufnahme von
acetonegetrocknetem PZT A
(750°C/ 2h, 1/2 h Vibr.k.m.)

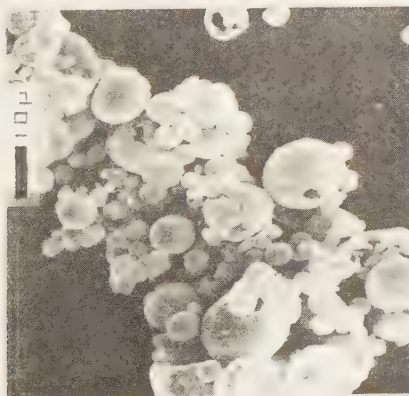


Abb. 19 a :

REM - Aufnahme von
sprühgetrocknetem PZT S
(750°C/ 2h, 1/2 h Vibr.k.m.)



Abb. 20 :

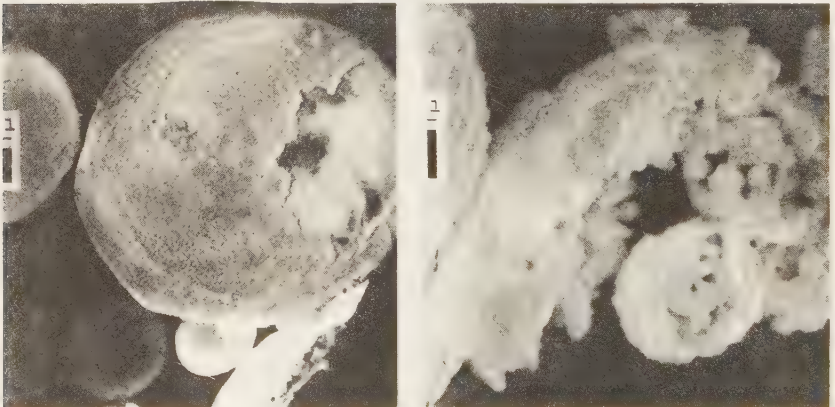
REM - Aufnahme von
sprühgetrocknetem und
gemahlenem PZT S+M
(750°C/ 2h, 1/2 h Scheibenschw.m.)

Agglomerate mit einer Ausdehnung von $100\text{ }\mu\text{m}$ vorhanden sind.

Bei Annahme einer kugelförmigen Ausbildung der Teilchen ergibt sich aus der Durchmesser-Verteilung eine spezifische Oberfläche des Pulvers von $12\text{ m}^2/\text{g}$.

PZT S : Bei der Sprühtrocknung fallen die auskristallisierten Feststoffe in Form von Hohlkugeln an, die auch nach der thermischen Zersetzung in PZT erhalten bleibt (Abb. 19a). Wie in der REM - Aufnahme zu sehen ist, variieren die Durchmesser der Sprühkörner zwischen ca. 2 und $15\text{ }\mu\text{m}$, aus der Durchgangssummenkurve des Pulvers in Abb. 21 kann man entnehmen, daß sich die Hohlkugeln während der Calcination teilweise zu festen Agglomeraten bis zu einer Größe von $40\text{ }\mu\text{m}$ zusammengelagert haben. Im Vergleich zum acetontrockneten PZT A besitzt das sprühgetrocknete Pulver eine schmalere Teilchengrößenverteilung.

Die Oberfläche der Hohlkugeln, die bei einer Calcinationstemperatur von 750°C (Abb. 19 b) aus dicht aneinandergelagerten Kristallen besteht, verändert sich bei höheren Temperaturen, bei $900^\circ\text{C}/10\text{ h}$ (Abb. 19 c) hat sich eine netzartige Oberflächenstruktur mit Teilchen von ca. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ ausgebildet, was auf einen beginnenden Sinterprozeß hinweist.



b : Calcination bei $750^\circ\text{C} / 2\text{ h}$

c : Calcination bei $900^\circ\text{C} / 10\text{ h}$

Abb. 19 b,c : REM - Aufnahmen von sprühgetrocknetem PZT S - Pulver

Für PZT S ergibt sich aus der Durchmesser-Verteilung eine spezifische Oberfläche von $8\text{ m}^2/\text{g}$, dabei bleibt die innere Oberfläche der Hohlkugeln unbe-

rücksichtigt.

PZT S+M : in der Scheibenschwingmühle, in der ein Teil des sprühgetrockneten Pulvers zur Verbesserung des Formgebungs- und Sinterverhaltens gemahlen wurde, werden die Hohlkugeln zerschlagen, und es entstehen primäre Teilchen unter $1\text{ }\mu\text{m}$, wie aus der REM - Aufnahme des Pulvers PZT S+M in Abb. 20 zu sehen ist. Beim Mahlprozeß lagern sich diese Teilchen wegen ihrer hohen Oberflächenenergie zu Agglomeraten zusammen. Bei der Untersuchung der Teilchengrößenverteilung von PZT S+M im Laser-Granulometer können ca. 50 Vol.% des Pulvers nicht erfaßt werden, da die Teilchengrößen unter $2\text{ }\mu\text{m}$ und damit außerhalb des Meßbereichs liegen (Abb. 21). Die Durchgangssummenkurve zeigt nur die Verteilung der agglomerierten primären Teilchen und die der eventuell noch unzerschlagenen Hohlkugeln im Pulver. Die maximale Teilchengröße von PZT S+M beträgt ca. $15\text{ }\mu\text{m}$.

Die spezifische Oberfläche des Rohstoffs wurde durch die Mahlung vergrößert und liegt jetzt bei $50\text{ m}^2/\text{g}$, bei dieser Angabe bleibt allerdings die Tatsache unberücksichtigt, daß der kleinste Teilchendurchmesser nicht bei $2\text{ }\mu\text{m}$, sondern bei ca. $0.5\text{ }\mu\text{m}$ liegen dürfte.

5.2.2.4 Einfluß der Herstellungsverfahren auf die Rohstoffeigenschaften

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen entstehen durch die beiden indirekten Syntheseverfahren PZT-Rohstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften, die auf die Herstellungsbedingungen während der Sprühtrocknung bzw. Aceton-trocknung zurückgeführt werden können.

Bei beiden Verfahren wird eine wässrige Lösung aus Bleinitrat, Zikonylnitrat und Tetraisopropylorthotitanat verwendet, aus der ein homogener Feststoff durch Evaporation des Lösungsmittels bzw. durch Ausfällung in Aceton gewonnen wird. Die anschließende thermische Zersetzung dieser Zwischenprodukte in die PZT - Phase erfolgt unter identischen Bedingungen (vgl. Kap. 4.1.1, 4.1.2).

Im Sprühturm wird die verdünnte, ca. 0.3 molare Lösung in kleine Tröpfchen ($\varnothing$ ca. 2-15 μm) zerteilt und bei Temperaturen zwischen 300 und 100°C getrocknet. Der Kristallisationsvorgang kann modellmäßig wie folgt betrachtet werden:

in jedem Tropfen entsteht ein Temperaturgradient, wobei die Temperatur an der Oberfläche des Tropfens am höchsten ist. Dort verdampft das Lösungsmittel (H_2O) und die gelösten Stoffe kristallisieren aus, sobald ihr Löslichkeitsprodukt lokal überschritten wird. Die Zahl der Kristallisationskeime und die Keimbildungsgeschwindigkeit werden durch die Überkonzentration der Lösung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels bestimmt. Mit fortschreiten der Verdunstung des Lösungsmittels entsteht eine Hohlkugeln aus feinkristallinen Feststoffen, aus der das restliche H_2O , falls der Dampfdruck im Inneren zu hoch wird, durch partielle Zerstörung der Oberfläche explosionsartig entweicht. Das durch die Sprühtrocknung entstehende Pulver besteht somit aus Hohlkugeln, die aus einer Vielzahl von Kristalliten zusammengesetzt sind und die untereinander die gleiche chemische Zusammensetzung haben, da eine Entmischung der Komponenten nur innerhalb eines Tropfens stattfinden kann.

Bei der Acetonmethode wird die unverdünnte, ca. 0.6 molare Lösung ebenfalls in Tröpfchen (- deren Durchmesser mit dem der Sprühkugeln in etwa übereinstimmen, da dieselbe Düse verwendet wird -) zerteilt, das Wasser wird durch das hygroskopische Aceton entzogen und die Feststoffe scheiden sich beim Überschreiten ihres Löslichkeitsproduktes ab. Hier wird die Zahl der Kristallisationskeime und die Keimbildungsgeschwindigkeit ebenfalls durch die Überkonzentration der Lösung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels bestimmt. Bei der Ausfällung in Aceton entstehen dichte Teilchen, da sich im Inneren der Tropfen kein H_2O - Dampfdruck wie bei der Sprühtrocknung aufbaut.

Während des Fällungsprozesses kann eine Zerteilung der Lösungstropfen im gerührten Acetonbad erfolgen und möglicherweise zu einer Phasenseparation führen. Diese kann bei der anschließenden Sedimentation aufgrund der unterschiedlichen Dichte der Komponenten noch verstärkt werden und eine Verringerung der in der Lösung vorhandenen Homogenität verursachen.

Bei beiden Herstellungsverfahren fällt als Zwischenprodukt eine Mischung aus Bleinitrat, Zirkonylnitrat bzw. basischere Nitrate und röntgenamorphen TiO_2 an (vgl. Kap. 5.2.1.2), da die Temperaturen bei der Herstellung nicht zu einer sofortigen Bildung der PZT-Phase ausreichen. Durch die Untersuchung der Zwischenprodukte und der Endprodukte konnten folgende Unterschiede zwischen PZT S und PZT A festgestellt werden :

1. Die Kristallitgröße der Komponenten im Zwischenprodukt "PZT" S ist kleiner, da durch die größere Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels im Sprühturm eine größere Anzahl von Kristallisationskeimen entsteht. Die höhere Reaktivität des sprühgetrockneten Rohstoffs konnte bei den DTA/TG - Untersuchungen durch die niedrigeren Umwandlungstemperaturen von "PZT" S in die Oxide nachgewiesen werden.
2. Die Komponenten sind in "PZT" S nicht nur feinkristalliner, sondern auch homogener verteilt, da eine Phasenseparation nur in den einzelnen Tropfen auftreten kann. Die bessere Homogenität und Reaktivität des sprühgetrockneten Zwischenprodukts führt bereits bei niedrigeren Temperaturen zur Bildung der PZT-Phase, wie die Untersuchung des Phasenbestandes nach der 1. Calcination bei $500^\circ\text{C}/10\text{ h}$ ergeben hat.
3. Das Endprodukt PZT S besitzt eine kleinere Kristallitgröße, da durch die bessere Homogenität und Reaktivität mehr Kristallisationspunkte pro Volumen für die Bildung des Perovskitgitters vorhanden sind. Die PZT-Keime wachsen solange, bis sie an andere Kristallite anstossen, dieser Zustand wird in PZT S schneller erreicht als in PZT A. Bei der Auswertung der Röntgenlinienverbreiterung wurde eine mittlere Kristallitgröße für PZT S von 25 nm, für PZT A von 33 nm festgestellt.

Die Teilchengröße der in PZT S vorliegenden Hohlkugeln wird durch die Sprühparameter (Art der Zerstäubung, $\varnothing$ der Düse, Sprühdruk) und die Konzentration der Lösung bestimmt. Die Hohlkugeln bleiben auch nach der Homogenisierung

des Pulvers in der Vibrationskugelmühle erhalten, wie die REM- Untersuchungen gezeigt haben. Die Oberfläche von PZT S liegt bei $8 \text{ m}^2/\text{g}$, bei der Berechnung wurden die Kugeln allerdings als ein Teilchen betrachtet. Aus dieser Angabe kann daher nicht ohne weiteres auf die Sinterreaktivität des Rohstoffs geschlossen werden.

Ein Teil des sprühgetrockneten Pulvers besitzt nach einem Mahlvorgang in der Scheibenschwingmühle (PZT S+M) völlig veränderte Pulvercharakteristika. Durch die Zerstörung der Hohlkugeln sind Teilchen mit einer Größe weit unter $2 \mu\text{m}$ entstanden, im Laser Granulometer konnten daher nur die agglomerierten Teilchen bzw. die eventuell noch vorhandenen Hohlkugeln gemessen werden. Aus der meßbaren Teilchengrößenverteilung ergibt sich für PZT S+M eine Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$, bei dieser Angabe wird jedoch für 50 Vol% der Teilchen ein Durchmesser von $2 \mu\text{m}$ angenommen, der in Wirklichkeit weit unterschritten wird. Die tatsächliche Oberfläche liegt damit wesentlich über $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und damit auch die Sinterreaktivität des Pulvers PZT S+M. Die durch den Mahlvorgang eingebrachten Spannungen führen zu einer Röntgenlinienverbreiterung des Pulvers, die mittlere Kristallitgröße von PZT S+M verringert sich dadurch auf 18 nm gegenüber 25 nm in PZT S.

PZT A zeigt eine relativ breite Teilchengrößenverteilung von $2 - 100 \mu\text{m}$. Bei der Acetonmethode fällt das Zwischenprodukt nach der Vakuumfiltration als fester Filterkuchen an, der gute Kontakt zwischen den einzelnen Teilchen kann daher bei der Calcination bereits zur Ausbildung von größeren Agglomeraten führen, die bei der Homogenisierung in der Vibrationskugelmühle nicht oder nur teilweise aufgemahlen werden können. Aus der Durchgangssummenverteilung ergibt sich eine spezifische Oberfläche des Pulvers von $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.2.2.5 Chemische Analyse

Die Zusammensetzung der synthetischen Rohstoffe, die theoretische Molverhältnisse von $\text{PbO}/(\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2) = 1.0$ und von $\text{ZrO}_2/(\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2) = 0.56$ besitzen sollten, wurde bei zwei sprühgetrockneten (PZT S 10 und 11) und zwei acetontrockneten Chargen (PZT A 21 und 23) überprüft.

Die aus den Ergebnissen der chemischen Analyse berechneten Mittelwerte von PbO , ZrO_2 und TiO_2 in den Rohstoffen sind in der folgenden Tabelle eingetragen :

Tabelle 7 : Analysenergebnisse von sprühgetrockneten und acetontrockneten PZT - Rohstoffen

Rohstoff :	PZT S 10	PZT S 11	PZT A 21	PZT A 23	theoret. Werte
PbO	67.2 $\pm$.70	66.4 $\pm$.60	66.9 $\pm$.60	68.7 $\pm$.60	68.16
ZrO ₂	20.95 $\pm$.60	20.90 $\pm$.30	20.90 $\pm$.20	20.80 $\pm$.60	21.08
TiO ₂	10.05 $\pm$.40	10.60 $\pm$.15	11.30 $\pm$.20	9.80 $\pm$.40	10.74
Summe	98.20	97.90	99.10	99.30	100.0
ZrO ₂ /(ZrO ₂ +TiO ₂)	.575 $\pm$.015	.560 $\pm$.010	.550 $\pm$.010	.575 $\pm$.020	.560
PbO/(ZrO ₂ +TiO ₂)	1.02 $\pm$.030	0.99 $\pm$.030	0.97 $\pm$.030	1.05 $\pm$.060	1.00

Die PbO-Gehalte der einzelnen Chargen , mit Ausnahme von PZT A 23, liegen nach den Ergebnissen der gravimetrischen Bestimmung um ca. 1-2% unter dem theoretischen Wert. Berücksichtigt man den relativ großen Fehler, der bei dieser Analysenmethode unvermeidbar ist, kann man von einer guten Übereinstimmung mit dem geforderten PbO-Gehalt sprechen.

Die ZrO₂-Gehalte der Rohstoffe zeigen innerhalb der Analysengenauigkeit nur sehr geringe Schwankungen und liegen ca. 1% unter dem theoretischen Wert.

Allerdings zeigen die einzelnen Rohstoffe sehr stark voneinander abweichende TiO₂-Gehalte, die teilweise über, teilweise unter dem theoretischen Wert liegen.

Verwendet man die Mittelwerte von PbO, ZrO₂ und TiO₂ unter Berücksichtigung der Analysenfehler, so ergeben sich für die einzelnen Rohstoffe die in den

beiden unteren Spalten der Tabelle 1 aufgeführten Molverhältnisse von ZrO_2 (ZrO_2+TiO_2) und $PbO/(ZrO_2+TiO_2)$.

Aufgrund der deutlich vom theoretischen Wert abweichenden TiO_2 -Gehalte variiert das Molverhältnis $ZrO_2/(ZrO_2+TiO_2)$ in den Proben von $0,55 \pm 0,10$ (PZT A 21) bis $0,575 \pm 0,020$ (PZT S 10 und PZT A 23). Entsprechend verschiebt sich das Molverhältnis von $PbO/(ZrO_2+TiO_2)$ zu Werten $>1,0$ bzw. $<1,0$; je nachdem, ob das Analyseergebnis von TiO_2 weit unter (PZT A 23) oder weit über (PZT A 21) dem theoretischen Wert liegt.

Während die geringen Schwankungen der ZrO_2 -Gehalte der Pulver auf eine gute Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung hindeuten, zeigen die TiO_2 -Werte untereinander Abweichungen, die nur zum Teil auf den Analysenfehler der Titrationsanalyse von Ti (siehe Kap. 4.2.1.1) zurückgeführt werden können. Bei der Titration von Zr- und Ti-Eichlösungen wurde eine Abweichung von $+0,4 \pm 2,2\%$ bei Zirkon und von $-2,5 \pm 3,0\%$ bei Titan von den tatsächlichen Gehalten ermittelt. Damit kann die Zuverlässigkeit der Zr-Bestimmung wesentlich höher als die von Ti eingestuft werden.

5.2.2.6 Stöchiometrie und Reproduzierbarkeit

Eine zuverlässige Aussage über die Stöchiometrie der synthetischen Pulver und die Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung kann aus den vorliegenden Analyseergebnissen nur schwer getroffen werden, da hierfür zum einen zu wenige Pulverchargen hergestellt und analysiert wurden, zum anderen die Titrationsanalyse von Ti einen sehr großen Fehler aufweist.

Betrachtet man die Analysenwerte von ZrO_2 , so findet man eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Stöchiometrie und ebenfalls eine gute Reproduzierbarkeit.

Die mangelhafte Qualität der verwendeten Zr-Verbindung (siehe Kap. 5.1.1) konnte offensichtlich durch die chemische Analyse jeder verwendeten Charge ausgeglichen werden und führte so zu keiner Abweichung von der Stöchiometrie im ausgefällten Feststoff. Eine durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren bedingte systematische Abweichung des ZrO_2 -Gehalts der Rohstoffe tritt nicht auf.

Die TiO_2 -Gehalte der Pulver sind nach den Ergebnissen der chemischen Analyse starken Schwankungen unterworfen. Bei der Überprüfung einer Charge $Ti(OH)_4$ ergab sich eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Ti-Gehalt (siehe Kap. 5.1.1), der für die Mengenermittlung bei der Herstellung

der Ausgangslösung zugrunde gelegt wurde. Eine fehlerhafte Dosierung des $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ bei der Zugabe zur Lösung kann ausgeschlossen werden, da mit der verwendeten Bürette eine hohe Meßgenauigkeit erreicht wird.

Unter diesen Voraussetzungen sollte der TiO_2 -Gehalt der Rohstoffe stöchiometrisch und reproduzierbar sein. Eine durch die Herstellungsverfahren bedingte Abweichung ist nicht festzustellen. Die mangelhafte Reproduzierbarkeit kann demnach nur durch wechselnde Ti-Gehalte der $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ -Chargen, die nicht alle überprüft wurden, verursacht worden sein. Bei der Bewertung der TiO_2 -Analysergebnisse bleibt aber stets als Unsicherheitsfaktor der im Vergleich zur Zr-Bestimmung wesentlich größere Titrationsfehler bei Ti bestehen.

5.2.2.7 Auswahl der Rohstoffe für die Sinterversuche

Nach den Ergebnissen der chemischen Analyse in Kap. 5.2.2.5 zeigen die Rohstoffchargen unterschiedliche Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung.

Da die elektrischen Eigenschaften der PZT - Keramik in der Nähe der morphotropen Phasengrenze sehr stark vom Verhältnis PbTiO_3 : PbZrO_3 abhängen (vgl. Kap. 2.3.3.1, Abb. 5 und 6), wurden für die Herstellung der PZT - Keramik jeweils nur eine Charge sprühgetrocknetes (PZT S 10) und acetongetrocknetes (PZT A 21) Pulver verwendet.

Für die weiteren Untersuchungen (Formgebungs- und Sinterverhalten, elektrische Eigenschaften) stehen somit drei Rohstoffe mit folgenden Eigenschaften zur Verfügung:

Tabelle 8 : Ausgewählte Rohstoffchargen zur Herstellung von PZT-Keramik: chemische Zusammensetzung und Pulvereigenschaften

Probenbezeichnung:	PZT S	PZT S+M	PZT A
Charge Nr.	1 0	1 0	2 1
$\text{ZrO}_2(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$	$0.575 \pm .015$	$0.575 \pm .015$	$0.550 \pm .010$
Teilchengröße von - bis in μm	$> 2 - 40$	$\ll 2 - 16$	$< 2 - 100$
spez. Oberfläche in m^2/g	8	> 50	12
Morphologie	Hohlkugeln	dichte Teilchen	dichte Teilchen
mittlere Kristallit- größe in nm	25	18	33

Die Unterschiede in der Morphologie und Teilchengrößenverteilung lassen einen Einfluß auf das Formgebungs- und Sinterverhalten erwarten, bei den elektrischen Eigenschaften der Keramik ist das Molverhältnis von $\text{ZrO}_2(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$ in PZT S, PZT S+M und PZT A zu berücksichtigen.

Die Untersuchungsergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

5.3 PZT - Keramik

5.3.1 Formgebung

Auf die Untersuchung des Formgebungsverhaltens wurde besonderen Wert gelegt, da sich die synthetischen Rohstoffe in ihren Eigenschaften, bedingt durch den Herstellungsprozeß, oft wesentlich von konventionellen Rohstoffen unterscheiden.

Aus diesem Grund sind die üblicherweise für Piezokeramik verwendeten Formgebungsparameter nicht ohne weiteres übertragbar. Da aber das Sinterverhalten und das dabei entstehende Mikrogefüge die elektrischen Eigenschaften der Keramik ganz erheblich beeinflussen, wurde versucht, die Formgebung von synthetischen Rohstoffen zu optimieren.

5.3.1.1 Vorversuche

An einem sprühgetrockneten Pulver wurde der Einfluß von Plastifizierungsmittel, Granulation, Preßdruck und Calcination auf die Rohdichte untersucht. Anschließend wurden die synthetischen Rohstoffe PZT S, PZT S+M und PZT A unter einheitlichen, nach den Ergebnissen der Vorversuche "optimalen" Bedingungen verpreßt.

a. Plastifizierungsmittel

Als Plastifizierer wurden Stearinsäure, Ölsäure, WE 8 und Polyvinylalkohol(PVA) verwendet. Bei einem Preßdruck von 3 kbar und einer Granulationskorngröße des Pulvers ≤ 0.315 mm wurden folgende Rohdichten erzielt:

Tabelle 9 : Rohdichten von unterschiedlich plastifizierten PZT S - Pulvern
(Preßdruck 3 kbar, Calcination 900°C/ 2 h)

Plastifizierer :	WE 8	Stearinsäure	Ölsäure	PVA
Rohdichte in g/cm ³	4.25 $\pm$ 0.15	4.35 $\pm$ 0.10	5.05 $\pm$ 0.10	5.00 $\pm$ 0.10 (5.20 $\pm$ 0.10 bei 6 kbar)

Das mit PVA plastifizierte Pulver konnte auch bei höherem Druck verpreßt werden, die übrigen Rohlinge schieferten bei einem Preßdruck > 3 kbar.

Nach einem Sinterversuch bei 1200°C zeigten die PVA - Proben eine homogene Oberfläche und eine gleichmäßige Schwindung, während bei den übrigen Proben die Kanten absplitterten oder Blasen an der Oberfläche auftraten. Bei den weiteren Versuchen wurde daher PVA bei allen Rohstoffen als Plastifizierer eingesetzt.

b. Preßdruck und Calcination

Bei einer Erhöhung des Preßdrucks auf Werte >6 kbar schieferten auch die mit PVA plastifizierten Tabletten, die aus einem ± 0.315 mm granulierten Pulver verpreßt wurden. Eine Verbesserung der Rohdichte und eine Steigerung des Preßdrucks konnte jedoch mit einem ± 0.50 mm granulierten Pulver erzielt werden;

Tabelle 10: Rohdichten von PZT S in Abhängigkeit von Preßdruck und Granulation (Calcination $900^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, Plastifizierer PVA)

Preßdruck :	3 kbar	6 kbar	9 kbar
Rohdichte in g/cm^3 bei			
Granulation ± 0.315 mm	5.00 ± 0.10	5.20 ± 0.10	---
Granulation ± 0.500 mm	5.10 ± 0.10	5.40 ± 0.10	5.75 ± 0.10

c. Calcinationsbedingungen

Um den Einfluß der Calcinationsbedingungen auf die Rohdichte zu ermitteln, wurden sprühgetrocknete Pulver bei $500^{\circ}\text{C}/10\text{h}$, $750^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ und $900^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ calciniert, mit PVA plastifiziert, ± 0.50 mm granuliert und mit dem maximal möglichen Druck verpreßt. Dabei konnten folgende Rohdichten erreicht werden :

Tabelle 11: Rohdichten von PZT S in Abhängigkeit von den Calcinationsbedingungen (Plast. PVA, Granulation ± 0.50 mm, Druck variabel)

Calcination bei :	$500^{\circ}\text{C} / 10\text{h}$	$750^{\circ}\text{C} / 2\text{h}$	$900^{\circ}\text{C} / 10\text{h}$
Rohdichte in g/cm^3	4.10 (bei 4 kbar)	5.35 (bei 9 kbar)	5.95 (bei 10 kbar)

Die Rohdichten der Tabletten steigen mit der Höhe der Calcinationstemperatur, da aber neben einer hohen Rohdichte auch die Sinterreaktivität eines Pulvers von Bedeutung ist, wurde ein Kompromiß zwischen beiden Größen geschlossen und für die Sinterversuche das bei $750^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ calcinierte Pulver verwendet. Diese Rohstoffe besitzen kleine Kristallitgrößen (siehe Kap. 5.2.2.2) und können zu Rohlingen mit hohen Dichten verpreßt werden, wie die Ergebnisse des nächsten Kapitels zeigen.

5.3.1.2 Rohdichten

Nach den Ergebnissen der Vorversuche wurden für die Sinterversuche PZT-Pulver verwendet, die bei $750^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ calciniert, mit PVA plastifiziert, $\leq 0.50\text{ mm}$ granuliert und bei einem Preßdruck von 9 kbar zu Tabletten verpreßt wurden.

Für die Proben aus PZT S, PZT S+M und PZT A ergeben sich folgende Rohdichten :

Tabelle 12: Rohdichten der Proben PZT S, PZT S+M, PZT A
(Calcination $750^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, Plast. PVA, Gran. $\leq 0.50\text{ mm}$, Druck 9 kbar)

Pulver :	PZT S	PZT S+M	PZT A
Rohdichte in g/cm^3	5.35 ± 0.15	5.57 ± 0.07	6.04 ± 0.03
Dichte in % $D_{\text{theoret.}}$	67 ± 2	69 ± 1	75 ± 0.5

Die Rohstoffe unterscheiden sich bei der Formgebung hinsichtlich der Höhe und der Reproduzierbarkeit bei den erzielten Rohdichten, beide Tatsachen können auf die Pulvereigenschaften von PZT S, PZT S+M und PZT A zurückgeführt werden.

Das Formgebungsverhalten wird im Anschluß an das folgende Kapitel gemeinsam mit dem Sinterverhalten der Rohstoffe diskutiert.

5.3.2 Sinterverhalten

5.3.2.1 Sinterdichte

Die Dichten und die Gewichtsänderungen der PZT - Keramiken nach den Sinterversuchen sind in Abb. 22 in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur eingetragen :

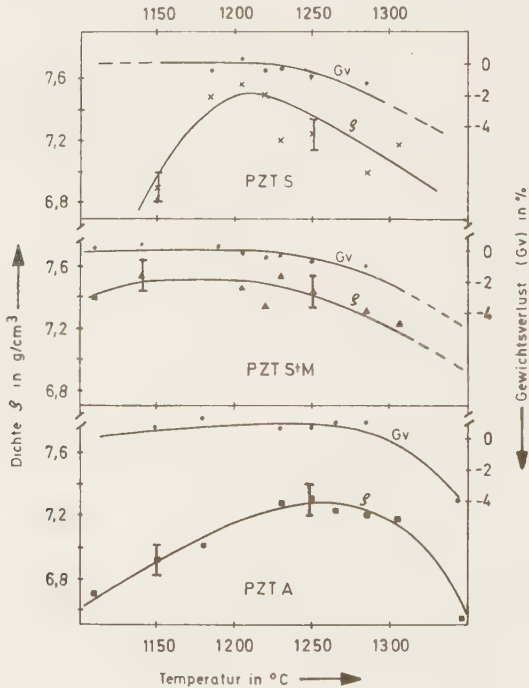


Abb. 22 : Dichte und Gewichtsänderung von PZT S, PZT S+M und PZT A in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur*

Die in Abb. 22 eingezeichneten Fehlerbalken geben den Meßfehler ($\pm 0.1 \text{ g/cm}^3$) der geometrischen Dichtebestimmung an, da eine Standardabweichung der mittl. Dichte wegen der niedrigen Probenanzahl pro Versuch (3) nicht angegeben werden kann.

PZT S : Die Keramik zeigt mit Erhöhung der Sintertemperatur eine steile Dichtezunahme und ein relativ schmales Dichtemaximum von $\geq 7.5 \text{ g/cm}^3$ ($\geq 94\%$) zwischen 1180 und 1220°C . Bei Temperaturen über 1230°C erfolgt eine Abnahme der Dichte durch Übersinterung, wobei auch ein Gewichtsverlust der Proben durch PbO -Abdampfung auftritt. Bei den PZT S-Proben ergeben sich zwischen den einzelnen Sintertemperaturen auffallend große Dichteschwankungen, die auf die ungleichmäßige Verdichtung der Rohlinge zurückzuführen sind.

PZT S+M : im Vergleich zu PZT S beginnt die Verdichtung der Proben aus gemahlenem PZT S+M bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und die Keramik sintert in einem breiten Intervall zwischen 1150 und 1230°C ebenfalls zu einer Enddichte von $\geq 7.5 \text{ g/cm}^3$ ($\geq 94\%$). Bei höheren Temperaturen sinkt die Dichte ebenfalls durch den eintretenden PbO -Verlust wieder ab. Die Dichteschwankungen der Proben zwischen den einzelnen Sintertemperaturen sind wesentlich geringer als bei PZT S, da die Rohlinge homogener verpresst werden konnten.

PZT A : die Keramik zeigt von 1110 bis 1230°C eine stetige Dichtezunahme bis auf 7.2 g/cm^3 ($= 90\%$), die aber auch bei höheren Sintertemperaturen nicht überschritten wird. Dieser Wert wird im Gegensatz zur Keramik aus sprühgetrockneten Rohstoffen erst bei $50 - 80 \text{ K}$ höheren Temperaturen erreicht und liegt mit 90% der theoretischen Dichte deutlich unter den Enddichten von PZT S und PZT S+M mit $\geq 94 \%$.

Ab 1280°C setzt auch bei PZT A, das nach dem Sintern bisher eine leichte Gewichtszunahme von $\pm 1\%$ aufweist, ein PbO -Verlust und eine Dichteabnahme ein. PZT A zeigt zwischen den einzelnen Sintertemperaturen nur geringe Dichteschwankungen, da die Rohlinge gleichmäßig verdichtet werden konnten, aber trotz einer hohen Rohdichte von 75% sintert die Keramik unter den gewählten Bedingungen nur zu sehr niedrigen Enddichten.

5.3.2.2 Mikrogefüge

Die Entwicklung des Mikrogefüges von PZT S, PZT S+M und PZT A wurde in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei 1150, 1230 und 1285°C an Anschliffen im REM untersucht und die Korngrößenverteilungen der Gefüge (1230 und 1285°C) im TGZ 3 ausgewertet.

Die PZT-Proben aus verschiedenen Rohstoffen unterscheiden sich bei gleichen Sinterbedingungen nicht nur in der Verdichtung, sondern auch im Kornwachstum deutlich voneinander.

Sintertemperatur 1150°C/0.5 h

Die Gefüge dieser Proben wurden nicht im TGZ 3 ausgewertet, die Angaben der Korngröße sind daher reine Schätzwerte.

PZT S+M : die Keramik hat bereits bei 1150°C ihre Enddichte von $\geq 94\%$ erreicht, das Gefüge in Abb. 25 zeigt daher nur noch geringe Porosität (durch einige präparativ bedingte Ausbrüche wird eine größere Porenzahl vorgetäuscht). Die Keramik besitzt eine relativ schmale Korngrößenverteilung mit einer mittleren Korngröße $< 1 \mu\text{m}$. Soweit erkennbar, befinden sich die Poren nur an den Korngrenzen, jedoch nicht in den Körnern.

PZT S : das Gefüge zeigt eine hohe Porosität (Abb. 24), da die Verdichtung der Keramik erst bei höheren Temperaturen beendet ist. Man erkennt sowohl Porenkanäle zwischen den einzelnen Körnern als auch kleinere Poren im Korninneren. Die mittlere Korngröße der Probe liegt bei ca. $1 \mu\text{m}$ und damit leicht über der von PZT S+M.

PZT A : wie bei PZT S beträgt die Porosität der Probe ca. 15 Vol%, da auch PZT A erst bei höheren Sintertemperaturen seine Enddichte erreicht. Es existieren sowohl untereinander verbundene Poren zwischen den Körnern als auch kleinere Poren im Inneren der Körner. PZT A besitzt bereits bei 1150°C eine mittlere Korngröße weit über $1 \mu\text{m}$.

Auf der folgenden Doppelseite sind die Gefügebilder und die Korngrößenverteilungen von PZT S, PZT S+M und PZT A bei Sintertemperaturen von 1230 und 1285°C zusammengestellt. Die Einzelauswertungen der Korngrößenverteilungen sind in Anhang C zu finden.

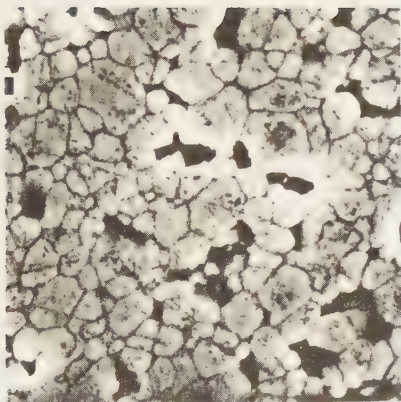


Abb. 23 :

REM - Aufnahme von
PZT A - Keramik ($1150^{\circ}\text{C}/0.5\text{ h}$)
Dichte 85 %

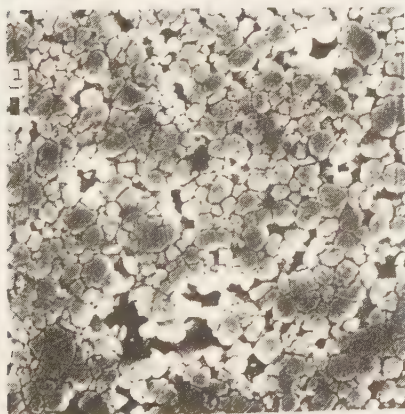


Abb. 24 :

REM - Aufnahme von
PZT S - Keramik ($1150^{\circ}\text{C}/0.5\text{ h}$)
Dichte 85 %

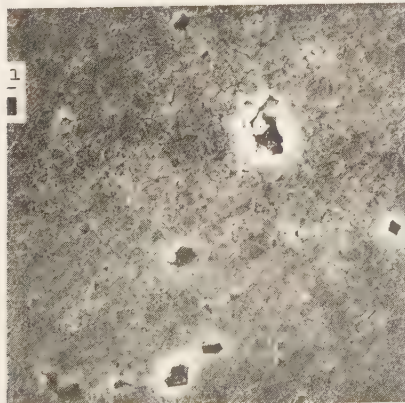
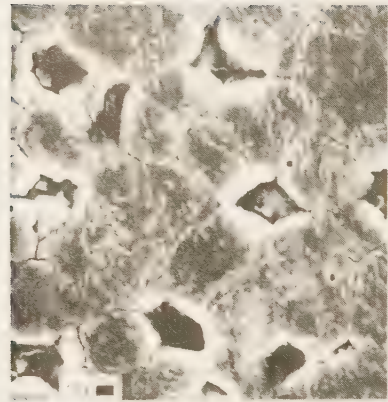
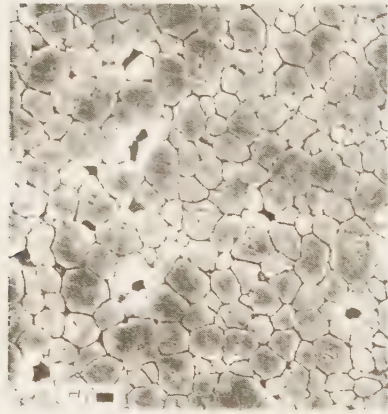


Abb. 25 :

REM - Aufnahme von
PZT S+M - Keramik ($1150^{\circ}\text{C}/0.5\text{ h}$)
Dichte 94 %



PZT S+M Dichte 94 %

PZT S Dichte 94 %

PZT A Dichte 90 %

oben : REM - Aufnahmen der Mikrogefüge

rechts : Korngrößenverteilungen

1230°C/0.5h

D_m in μm

PZT S+M 1.3

PZT S 1.5

PZT A 3.8

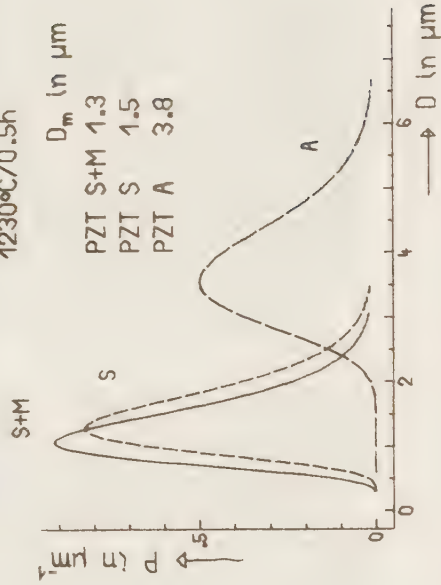


Abb. 26 : Mikrogefüge und Korngrößenverteilungen von PZT S, PZT S+M und PZT A bei

1230°C / 0.5 h

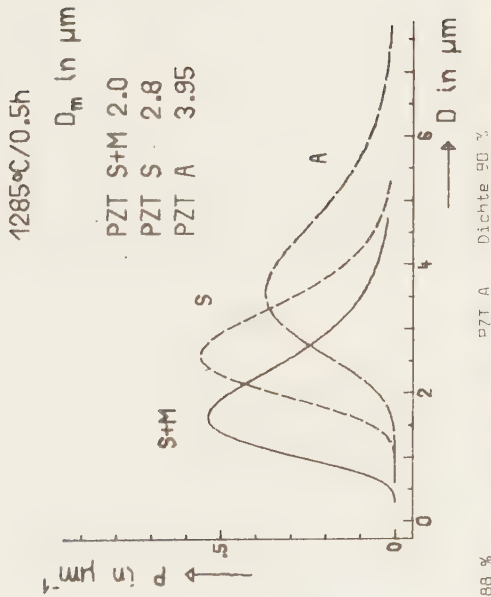


Abb. 27 : Mikrogefüge und Korngrößenverteilungen von PZT S, PZT S+M und PZT A bei 1285°C / 0.5 h

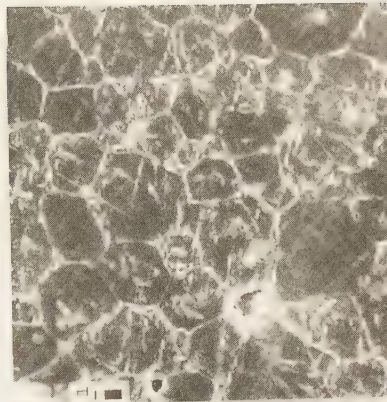
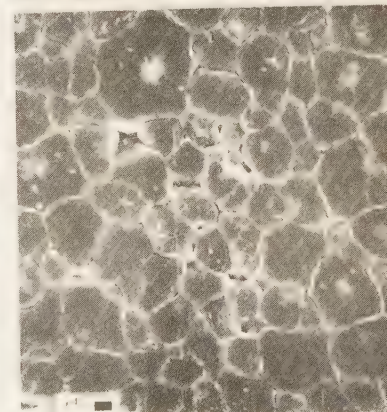
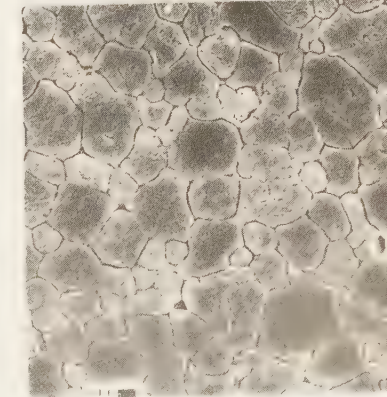
rechts : Korngrößenverteilungen

unten : REM - Aufnahmen der Mikrogefüge

PZT S+M Dichte 89 %

PZT S Dichte 88 %

PZT A Dichte 90 %



Sintertemperatur $1230^{\circ}\text{C}/0.5\text{ h}$

Die Mikrogefügebilder und die Korngrößenverteilungen der PZT - Proben sind in Abb. 26 zusammengestellt.

PZT S+M : bei 1230°C hat im Vergleich zu 1150°C in PZT S+M ein deutliches Kornwachstum stattgefunden, die Auswertung des Gefüges ergibt einen mittleren Korndurchmesser von $1.3\text{ }\mu\text{m}$, die Korngrößenverteilung ist relativ schmal. Die Poren befinden sich jetzt auch im Korninneren; eine weitere Verdichtung ist nicht mehr erfolgt.

PZT S : beim Vergleich des Gefüges mit dem bei $1150^{\circ}\text{C}/0.5\text{ h}$ erkennt man sowohl eine Dichtezunahme (von 85 auf 94%) als auch ein Kornwachstum. Die Auswertung ergibt eine Zunahme der mittleren Korngröße von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ auf $1.5\text{ }\mu\text{m}$, die damit wieder leicht über der Keramik aus PZT S+M liegt.

PZT A : die Keramik besitzt bei dieser Sintertemperatur bereits die Enddichte von 90 %, und zeigt ein deutliches Kornwachstum gegenüber der bei 1150°C gesinterten Probe. Die mittlere Korngröße liegt jetzt bei $3.8\text{ }\mu\text{m}$ und damit wesentlich über den Werten von PZT S und PZT S+M. Die Anzahl der Poren im Korninneren hat sich verringert, die im Bildausschnitt sichtbaren Poren liegen in der gleichen Größenordnung wie die Körner selbst.

Sintertemperatur $1285^{\circ}\text{C}/0.5\text{ h}$

Die Mikrogefügebilder und die Korngrößenverteilungen der PZT - Proben sind in Abb. 27 zusammengestellt. Die Gefügebilder täuschen eine höhere Dichte der Proben vor, sie wurden ausgewählt, damit die Qualität der Aufnahmen durch die Überstrahlungen an den Poren nicht noch weiter verschlechtert wird.

PZT S+M und PZT S : die Erhöhung der Sintertemperatur von 1230 auf 1285°C hat bei beiden Proben zu einem merklichen Kornwachstum geführt, die mittlere Korngröße liegt jetzt für PZT S bei $2.8\text{ }\mu\text{m}$, für PZT S+M bei $2.0\text{ }\mu\text{m}$. Bei dieser Sintertemperatur treten bei den Proben allerdings schon merkliche PbO-Verluste und damit eine Dichteabnahme ein.

PZT A : bei dieser Keramik hat, im Gegensatz zu PZT S und PZT S+M, nur noch ein geringes Kornwachstum stattgefunden, die Auswertung des Gefüges ergibt eine Zunahme der mittleren Korngröße von 3.8 auf $3.95\text{ }\mu\text{m}$. Bei Temperaturen über 1280°C tritt auch bei dieser Keramik ein PbO-Verlust und eine Dichteabnahme ein.

5.3.3 Einfluß der Pulvereigenschaften auf das Formgebungs- und Sinterverhalten

a. Formgebung

Das Formgebungsverhalten von PZT S, PZT S+M und PZT A kann auf die unterschiedlichen Pulvercharakteristika der Rohstoffe zurückgeführt werden, auch wenn diese bei der Plastifizierung und Granulation nicht unverändert bleiben, und soll mit den Untersuchungsergebnissen über Morphologie, Teilchengrößenverteilung und Agglomeration der Rohstoffe interpretiert werden.

PZT S : die Presslinge aus PZT S zeigen die niedrigste Rohdichte mit 67% und eine relativ große Schwankung von ± 2 %.

Bei der Verdichtung dieses Pulvers wird ein Haufwerk von Hohlkugeln solange elastisch verformt, bis die Hohlkugeln in kleinere Teilchen zerbrechen. Die unterschiedliche Druckverteilung beim uniaxialen Pressen führt zu einem ungleichmäßigen Verformungszustand der Hohlkugeln und zu Dichteinhomogenitäten in der Tablette. Bei Druckentlastung entsteht durch den Rückgang der elastischen Verformung eine schlechtere Haftung der einzelnen Teilchen aneinander. Dieser Effekt, der wegen des niedrigsten Drucks am Kontakt Matrizie/Tablette am größten ist, bewirkt eine Instabilität der Tablettenkante und wurde nur an Presslingen aus PZT S beobachtet. Die Schwankungen bei der Rohdichte entstehen zum Teil durch eine unterschiedlich große Volumenänderung der Tablette bei Druckentlastung, allerdings muß auch der Meßfehler, der durch das Absplittern der Kanten bei der Dichtebestimmung entsteht, berücksichtigt werden.

PZT S+M : durch die Zerstörung der Hohlkugeln in der Scheibenschwingmühle, bei der primäre Teilchen $< 2 \mu\text{m}$ entstehen, wird die Rohdichte von PZT S+M um 2 % auf 69 % ± 1 % erhöht. Diese relativ geringe Dichtezunahme kann entweder durch die sehr kleine Teilchengröße und die schmale Teilchengrößenverteilung von PZT S+M verursacht werden, oder läßt den Schluß zu, daß in PZT S nahezu alle Hohlkugeln bei der Verdichtung zerbrechen. Da die elastische Verformung der Hohlkugeln im gemahlten Pulver nicht mehr vorhanden ist, zeigen die Tabletten auch stabile Kanten und geringere Schwankungen in der Dichte. Im Pressling sind, bedingt durch die sehr kleine primäre Teilchengröße, viele kleine Poren zu erwarten.

PZT A : dieser Rohstoff kann zu einer sehr hohen Rohdichte von 75% bei einer sehr kleinen Schwankung von $\pm 0.5\%$ verpreßt werden. Hier liegen relativ große, dichte Teilchen mit einer sehr breiten Größenverteilung vor, die bereits im losen Haufwerk eine gute Verdichtung ermöglicht. Mit zunehmender Verdichtung ist zu erwarten, daß die kleinen Partikel durch das aus größeren Teilchen gebildete "Netzwerk" wandern können und durch das Ausfüllen der Zwischenräume zu einer sehr hohen Rohdichte beitragen.

b. Sinterverhalten

Kornwachstum und Verdichtung einer Keramik sind von den gewählten Sinterbedingungen abhängig. Die erreichten Enddichten und die entstandenen Mikrogefüge sind daher stets unter Berücksichtigung dieser Parameter zu betrachten.

Das Sinterverhalten von PZT aus synthetischen Rohstoffen wurde im Temperaturbereich von 1100 bis 1350°C bei einer konstanten Haltezeit der Maximaltemperatur von 0.5 h untersucht, isotherme Sinterversuche wurden nicht durchgeführt. Die kurze Haltezeit und die Aufheizgeschwindigkeit von 500 K/h bis 1000°C wurden ausgewählt, um den PbO-Verlust der Proben möglichst niedrig zu halten.

Die treibenden Kräfte für die Vorgänge von Sintern und Kornwachstum sind die Oberflächen- und Grenzflächenenergien des Pulvers, diese Größen streben während des Sinterprozesses gegen ein Minimum. Das bedeutet, das feine Teilchen mit hohen Oberflächen bei niedrigeren Temperaturen bzw. kürzeren Sinterzeiten verdichten können als weniger reaktive, grobe Teilchen. Der Materialtransport beim Sintern ohne flüssige Phase erfolgt im Hauptbereich über Diffusion, d.h. über Leerstellen im Gitter. Die Leerstellenkonzentration ist dabei nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Stöchiometrie und den Fremdstoffen im Rohstoff abhängig. Die Beweglichkeit der Korngrenzen, die für das Kornwachstum ausschlaggebend ist, kann durch Verunreinigungen, das Auftreten einer zweiten Phase und durch Poren im Material behindert werden.

Für eine einwandfreie Sinterung eines Pulvers müssen deshalb nach STUIJTS (50) folgende Anforderungen erfüllt sein :

1. die Verwendung von aktiven Pulvern mit hohen spezifischen Oberflächen, d.h. einer Teilchengröße von $\approx 1 \mu\text{m}$

2. eine homogene Verteilung der Poren im Pressling, damit keine lokal unterschiedlichen Sintergeschwindigkeiten auftreten können
3. Leerstellen im Gitter, die eine über Volumendiffusion stattfindende Verdichtung ermöglichen.

Bei einer Interpretation des Sinterverhaltens müssen daher spezifische Oberfläche, Teilchengrößenverteilung und die chemische Zusammensetzung der Pulver sowie die Porosität (Größe, Anzahl, Verteilung) im Pressling berücksichtigt werden.

Wie die Sinterversuche gezeigt haben, entwickeln die Keramiken aus PZT S, PZT S+M und PZT A unter gleichen Sinterbedingungen unterschiedliche Enddichten und Mikrogefüge. Nach Untersuchungen von WESTON et al. (8) an chemisch präpariertem PZT wirken sich unterschiedliche Molverhältnisse von $ZrO_2/(ZrO_2 + TiO_2)$, wie es bei PZT S zu PZT A der Fall ist, nicht signifikant auf die Korngröße und die Verdichtung des Materials aus. Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung bleiben daher bei der Interpretation des Sinterverhaltens unberücksichtigt. Der Einfluß der Verunreinigungen, - die Pulver besitzen relativ hohe Gehalte an Si und Na (siehe Tabelle 5) -, kann bei der Betrachtung des Sinterverhaltens nicht abgetrennt werden.

Zur besseren Übersicht sind einige Pulvercharakteristika, die Roh- und Enddichten sowie die mittleren Korngrößen der Proben bei drei Sintertemperaturen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 13 : Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von PZT S, PZT S+M und PZT A zur Interpretation des Sinterverhaltens

Pulver/Keramik :	PZT S	PZT S+M	PZT A	Ergebnisse aus Kapitel
spez. Oberfläche in m^2/g	8	> 50	12	5.2.2.3
mittl. Krist.größe in nm	25	18	33	5.2.2.2
Rohdichte in % D.theoret.	67 ± 2	69 ± 1	75 ± 0.5	5.3.1.2
Enddichte in % D.theoret.	$94(T \geq 1180^\circ C)$	$94(T \geq 1150^\circ C)$	$90(T \geq 1230^\circ C)$	5.3.2.1
mittl. Korngr. in μm bei $1150/1230/1285^\circ C$	1/1.5/2.8	1/1.3/2.0	1/3.8/3.95	5.2.2.2

PZT S+M : die Keramik erreicht bereits bei 1150°C eine Dichte von 94 %, da dieses Pulver aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche von $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ am sinterreaktivsten ist, mit steigender Sinter Temperatur erfolgt jedoch keine weitere Verdichtung. Die Sinterproben zeigen ein einheitliches Mikrogefüge mit einem, - im Vergleich zu den anderen PZT-Proben geringen -, kontinuierlichen Kornwachstum. Das Kornwachstum kann durch mehrere Ursachen, die alle gemeinsam oder einzeln zur Entwicklung des Mikrogefüges beitragen, behindert worden sein :

1. Die Spannungen, die beim Mahlen in das Gitter eingebracht wurden, erhöhen zwar die Reaktivität des Pulvers durch die Vergrößerung der spez. Oberfläche, müssen aber erst "ausheilen", bis ein Kornwachstum einsetzen kann.
2. Durch die kleine Teilchengröße und die schmale Verteilung sind in der Probe viele gleichgroße Körner mit ähnlichen Wachstumschancen vorhanden, ein Kornwachstum findet nicht statt, da die Großen nicht die Kleinen "fressen" können.
3. Bei der Verdichtung des feinen Pulvers entstehen im Rohling sehr viele kleine Poren, die die Beweglichkeit der Korngrenzen mehr behindern als wenige, große Poren im gleichen Volumen.

Betrachtet man die Mikrogefüge von PZT S+M bei 1150 und 1230°C in den Abb. 25 und 26, so erkennt man die relativ schmale Korngrößenverteilung in der Probe, die sich auch bei höheren Sinter Temperaturen nur langsam verbreitert, außerdem liegen, im Vergleich zu PZT S und PZT A, nur sehr wenige Poren im Korninneren, sondern meistens an den Korngrenzen.

PZT S : aufgrund der kleineren Oberfläche und der damit verbundenen Abnahme der Reaktivität sind bei PZT S höhere Sinter Temperaturen für eine Verdichtung der Keramik bis auf 94 % erforderlich. Im Gegensatz zu PZT S+M und PZT A schwanken die Enddichten von PZT S innerhalb einer Charge und zwischen den einzelnen Sinter Temperaturen sehr stark, was auf die vorher besprochenen Dichteinhomogenitäten in den Presslingen zurückgeführt werden kann, die in jeder Probe zu unterschiedlichen Sintergeschwindigkeiten führen. Wie PZT S+M zeigt auch PZT S ein einheitliches Mikrogefüge und ein kontinuierliches Kornwachstum (vgl. Abb. 24, 26, 27), wobei die mittleren Korngrößen stets über denen von PZT S+M liegen, dieser Abstand vergrößert sich mit steigender Sinter Temperatur. Für dieses Verhalten können nun, sozusagen im umgekehrten Schluß, dieselben Ursachen herangezogen werden wie bei PZT S+M :

1. Im Rohstoff wurden keine zusätzlichen Spannungen im Gitter erzeugt, wie bei PZT S+M durch eine Mahlung in der Scheibenschwingmühle.

2. Da bei der Verdichtung nicht alle Hohlkugeln in kleinere Teilchen zerbrechen, resultiert im Vergleich zu PZT S+M eine breitere Kornverteilung in der Keramik. Die unterschiedlich großen Körner haben auch unterschiedliche Wachstumschancen.

3. Die Beweglichkeit der Korngrenzen wird durch eine andere Ausbildung der Porosität im Pressling weniger stark behindert. Es kann angenommen werden, daß beim Verpressen der Hohlkugeln, die auch teilweise zu Agglomeraten zusammenlagern, auch größere Poren entstehen. Dadurch sind im gleichen Volumen weniger Poren vorhanden, zu deren Überwindung weniger Energie erforderlich ist.

In den Gefügebildern bei 1150 und 1230°C in Abb. 24 und 26 kann man im Vergleich zu PZT S+M eine größere Anzahl von Poren erkennen, die in den Körnern liegen. Dies unterstützt die unter 3. aufgeführte Erklärung für das unterschiedliche Kornwachstum in PZT S und PZT S+M.

PZT A : diese Proben unterscheiden sich in der Verdichtung und in der Entwicklung des Mikrogefüges wesentlich von den beiden anderen PZT-Keramiken. PZT A erreicht seine Enddichte erst bei ca. 50-80 K höheren Temperaturen, was auf eine sehr geringe Reaktivität des Pulvers hinweist. Die niedrige Enddichte von 90 % wird sowohl durch die kleine Oberflächenenergie der großen Pulverteilchen wie auch durch die großen Poren im Gefüge verursacht. Diese liegen in der Größenordnung der einzelnen Körner und behindern den Materialtransport, der für eine weitere Verdichtung notwendig ist. Für das Kornwachstum ist jedoch gerade die relativ niedrige Anzahl der dafür größeren Poren ausschlaggebend, da sie die Beweglichkeit der Korngrenzen erhöht. Die Gefügebilder von PZT A in den Abb. 23, 26 und 27 sowie die Auswertung im TGZ 3 zeigen, daß die mittlere Korngröße von PZT A bei allen Sinter Temperaturen deutlich über der von PZT S und PZT S+M liegt. Für dieses schnellere Kornwachstum kann aber auch die breitere Teilchengrößenverteilung des Pulvers und die daraus entstehenden unterschiedlich großen Körner verantwortlich sein.

Die Auswertung des Sinterverhaltens ergibt bei PZT S und PZT S+M ein sehr geringes Kornwachstum und bei PZT A sehr niedrige Enddichten. Zur Verbesserung des Mikrogefüges und der Verdichtung der PZT-Keramik sollten folgende Herstellungsparameter geändert werden :

PZT S+M : die Behandlung des Pulvers in der Scheibenschwingmühle konnte die Sinterreaktivität entscheidend vergrößern, wodurch eine Erniedrigung der Sintertertemperatur ermöglicht wird. Dies führt zu einer Verringerung des PbO -Verlusts in der Probe. Für ein besseres Kornwachstum muss jedoch die Porosität des Presslings herabgesetzt werden, da die kleinen Poren nach den aufgezeigten Überlegungen die Beweglichkeit der Korngrenzen behindern. Eine bessere Vorverdichtung könnte bei einer gleichzeitigen Veränderung der Sinterbedingungen (längere Haltezeit, andere Aufheizbedingungen) auch zu höheren Enddichten führen.

PZT S : die Keramik zeigt im Vergleich zu PZT S+M zwar gleiche Enddichten bei ca. 30 K höheren Sintertemperaturen und ein schnelleres Kornwachstum, aber die Pulvermorphologie (Hohlkugeln) führt stets zu Inhomogenitäten im Pressling. Die resultierenden unterschiedlichen Sintergeschwindigkeiten in jeder Probe führen zu großen Schwankungen in der Enddichte, die bei einer praktischen Anwendung von synthetischen Rohstoffen nicht toleriert werden können. Aus diesem Grund ist das gemahlene Pulver PZT S+M vorzuziehen.

PZT A : das Kornwachstum der Keramik ist zufriedenstellend, aber die Enddichte wird erst bei ca. 80 - 100 K höheren Temperaturen als bei PZT S+M erreicht, da die Sinterreaktivität des Pulvers kleiner ist. Zusätzlich behindern die großen Poren, die wahrscheinlich durch die Agglomerate beim Verpressen entstehen, den Materietransport und dadurch eine weitere Verdichtung. Eine Verbesserung des Sinterverhaltens könnte bei diesem Rohstoff durch eine Zerstörung der Agglomerate durch eine Mahlbehandlung erfolgen, da auch gleichzeitig eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Pulvers damit verbunden ist.

Zusätzlich zu den Veränderungen der Pulvereigenschaften sollten bei allen Proben auch isotherme Sinterversuche durchgeführt werden, da bisher nur die Verdichtung in Abhängigkeit von der Sintertertemperatur bei konstanter Haltezeit untersucht worden ist.

5.3.4 Phasenbestand

Die gesinterten Proben zeigen in den Röntgendiffraktometeraufnahmen (Abb.28) gut ausgebildete, scharfe PZT-Reflexe, andere Phasen wie ZrO_2 , TiO_2 , PbTiO_3 oder PbZrO_3 , die bei einer unvollständigen Umsetzung oder einer unstöchiometrischen Zusammensetzung entstehen und die elektrischen Eigenschaften der Keramik verschlechtern, können nicht nachgewiesen werden :

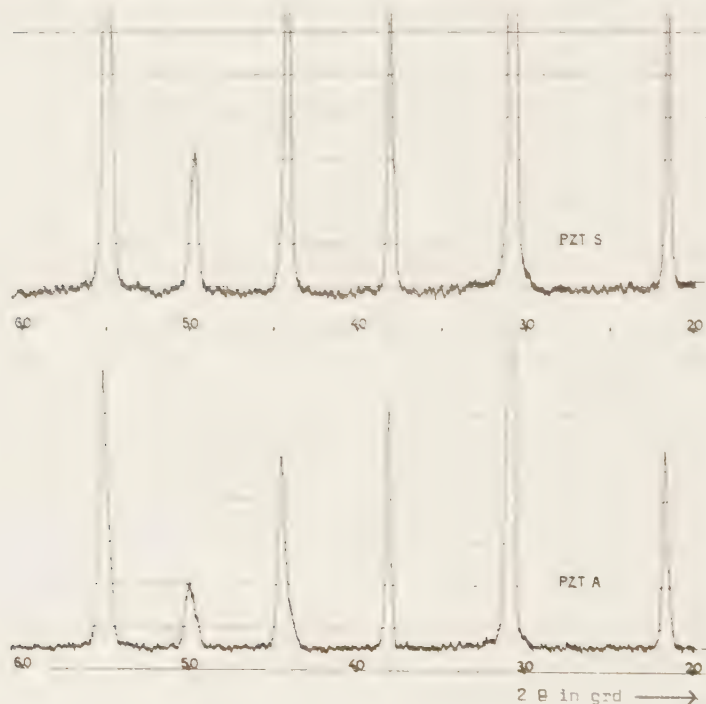


Abb. 28 : Röntgendiffraktometeraufnahmen von PZT S ($1230^\circ\text{C}/0.5\text{h}$) und PZT A ($1265^\circ\text{C}/0.5\text{h}$) im Winkelbereich $2\theta = 20 - 60^\circ$

Die Verzerrung des kubischen Perovskitgitters in das rhomboedrische, die bei PZT-Mischkristallen mit mehr als 53.5 Mol% PbZrO_3 unterhalb T_C auftritt, wird in Abb. 29 an der Aufspaltung des (111)-Reflexes in $(111)_a$ und $(111)_b$ sichtbar. Zusätzlich zeigen die Proben eine schwache Verbreiterung des (200)-Reflexes, die auf einen geringen Anteil an tetragonaler Phase in der

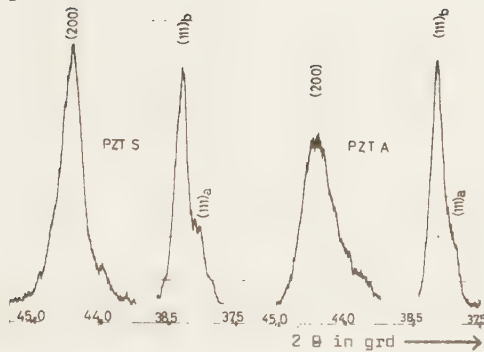


Abb. 29 : Aufspaltung der (111) und (200)-Reflexe von rhomboedrischem PZT S und PZT A im Winkelbereich $2\theta = 37.5 - 45.0^\circ$

Keramik schließen läßt. Diese Verbreiterung ist bei PZT A, dessen Zusammensetzung nach der chemischen Analyse näher an der morphotropen Phasengrenze liegt, etwas stärker ausgeprägt.

Nach Untersuchungen von HÄRDTL (6) erfolgt die Aufspaltung des kubischen (111)-Reflexes unterhalb T_C bei der rhomboedrischen Phase in $(111)_a$ bei $2\theta = 38.0^\circ$ und in $(111)_b$ bei $2\theta = 38.3^\circ$, der (200)-Reflex liegt bei $2\theta = 44.4^\circ$.

In der tetragonalen Phase tritt eine Aufspaltung des (200)-Reflexes in (002) bei $2\theta = 43.6^\circ$ und in (200) bei $2\theta = 45.0^\circ$ unterhalb T_C auf. Die Bildung einer tragonalen Phase im Stabilitätsbereich der rhomboedrischen erklärt HÄRDTL (6) als druckinduzierte Phasenumwandlung, die in dichter Keramik zum Ausgleich der inneren Spannungen im Gefüge erfolgt (siehe Kap. 2.3.3.1). Die Aufspaltung des (200)-Reflexes wurde sogar noch in einer Keramik mit 58 mol% $PbZrO_3$ beobachtet.

Dieser Effekt ist in den Proben aus synthetischen Rohstoffen wesentlich geringer, da die inneren Spannungen des Gefüges in der weniger dichten Keramik ausgeglichen werden können.

5.3.5 Elektrische Eigenschaften

Nach der Polarisation (Kap. 4.1.5) wurden die relative Dielektrizitätszahl $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, der Verlustwinkel $\tan \delta$ und der planare Koppelfaktor k_p der PZT - Proben bestimmt.

5.3.5.1 Rel. Dielektrizitätszahl $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, Verlustwinkel $\tan \delta$

Die bei $U_{eff} = 1$ V und bei $f = 1$ kHz gemessenen Größen $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ und $\tan \delta$ der Proben PZT S, PZT S+M und PZT A sind in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der Keramik in Abb. 30 eingetragen. Für die relative Dielektrizitätszahl ist der Mittelwert aus 2-3 gemessenen Proben je Sintertemperatur angegeben, der Verlustwinkel wurde nur an einer Probe je Sintercharge bestimmt.

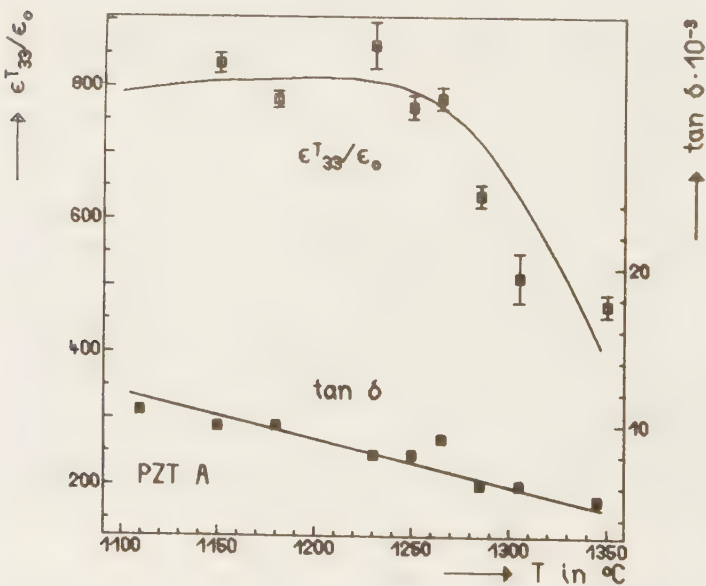
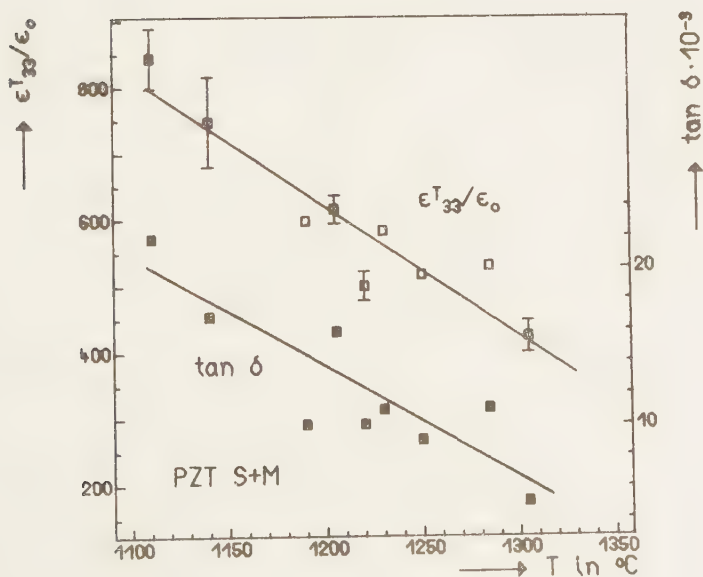
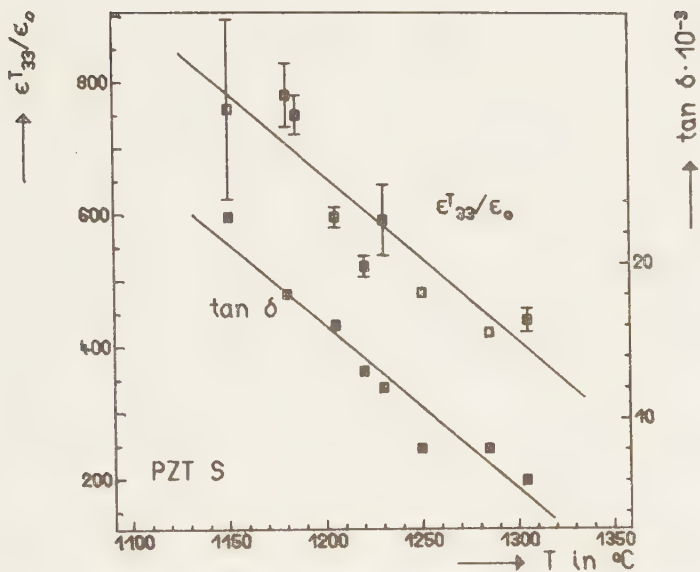


Abb. 30 : Relative Dielektrizitätszahl $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ und Verlustwinkel $\tan \delta$ von PZT S, PZT S+M und PZT A in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (rechts: PZT S und PZT S+M, oben : PZT A)



PZT S und PZT S+M : mit steigender Sintertemperatur wird bei den Proben eine stetige Abnahme der relativen Dielektrizitätszahl und des Verlustwinkels festgestellt.

Bei 1150°C gesintertes PZT S besitzt eine Dielektrizitätszahl von 760 und einen relativ hohen Verlustwinkel $\tan\delta = 23 \cdot 10^{-3}$, beide Größen sinken kontinuierlich bis auf Werte für $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 440$ und $\tan\delta = 6 \cdot 10^{-3}$ bei 1305°C ab.

Für PZT S+M werden Dielektrizitätszahlen und Verlustwinkel in dergleichen Größenordnung gemessen. Die relative Dielektrizitätszahl der Keramik sinkt von 750 bei 1140°C auf 425 bei 1305°C ab, der Verlustwinkel der Proben vermindert sich bei den entsprechenden Sinterbedingungen von $17 \cdot 10^{-3}$ auf $5 \cdot 10^{-3}$.

PZT A : im Gegensatz zu PZT S und PZT S+M bleibt die relative Dielektrizitätszahl von PZT A, das im Temperaturbereich von $1150 - 1265^{\circ}\text{C}$ gesintert wurde, annähernd konstant bei Werten von 800, erst bei höheren Sintertemperaturen sinkt $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ bis auf 475 bei 1305°C ab. Im Vergleich zu PZT S und PZT S+M wird ein geringerer Verlustwinkel bei niedrigen Sintertemperaturen gemessen, bei 1150°C beträgt $\tan\delta = 10 \cdot 10^{-3}$ und sinkt kontinuierlich bis auf $1 \cdot 10^{-3}$ bei 1305°C ab.

Die Messergebnisse werden gemeinsam mit den Messungen des planaren Koppel-faktors in Abhängigkeit von der Sintertemperatur im Kap. 5.3.6 besprochen.

5.3.5.2 Planarer Koppelfaktor k_p

Die an den Radialschwingern gemessenen planaren Koppelfaktoren zeigen die in Abb. 31 dargestellte Abhängigkeit von den Sinterbedingungen der aus unterschiedlichen Rohstoffen hergestellten Piezokeramiken.

PZT S und PZT S+M : die Keramiken, die sich, abgesehen von der Dichte und dem Mikrogefüge der Proben, lediglich durch eine Mahlung von PZT S+M in der Scheibenschwingmühle unterscheiden, zeigen einen ähnlichen Verlauf der k_p - Werte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Mit steigender Sintertemperatur erfolgt eine Zunahme des Koppelfaktors, wobei PZT S stets höhere Werte zeigt als PZT S+M, PZT S sintert zwar bis zu einer Temperatur von 1180°C zu niedrigeren Dichten als PZT S+M (vgl. Abb. 22), zeigt aber stets eine höhere mittlere Korngröße. PZT S erreicht einen maximalen k_p von 0.48 bei 1230°C, PZT S+M von 0.47 bei 1220°C. Die Mikrogefüge dieser beiden Proben sind in Abb. 26 wiedergegeben, ihre Dichten liegen bei ≥ 94 %. Bei Temperaturen über 1250°C werden abnehmende Koppelfaktoren gemessen, da bei diesen Sinterbedingungen die beiden Proben absinkende Dichten durch PbO-Verlust zeigen.

PZT A : der Koppelfaktor von PZT A- Keramik steigt ebenfalls mit zunehmender Sintertemperatur an, sein Maximum ist jedoch im Vergleich zu PZT S und PZT S+M zu höheren Werten und höheren Sintertemperaturen verschoben. Bei einer Sintertemperatur von 1265°C besitzt PZT A einen maximalen k_p von 0.52, die Dichte der Keramik liegt bei 90 %. Das Mikrogefüge dieser Probe wurde nicht untersucht, es kann aber mit den Gefügebildern von PZT A in den Abb. 26 und 27 verglichen werden, da zwischen 1230 und 1265°C bei PZT A weder eine Dichteänderung noch eine wesentliche Zunahme der mittleren Korngröße erfolgt. Bei höheren Sintertemperaturen bewirkt die Übersinterung und der ab 1280°C einsetzende PbO-Verlust der Proben ein Absinken des Koppelfaktors.

Bei einer Wiederholung des Sinterversuchs bei 1265°C/0.5 h, - unter diesen Bedingungen zeigt die Keramik aus PZT A einen maximalen Koppelfaktor von 0.52 -, wurde an 5 Proben dergleichen Pulvercharge ein Koppelfaktor von 0.535 ± 0.004 gemessen.

Daraus ergibt sich aus den zwei Sinterversuchen ein Mittelwert für k_p von 0.530 ± 0.015 .

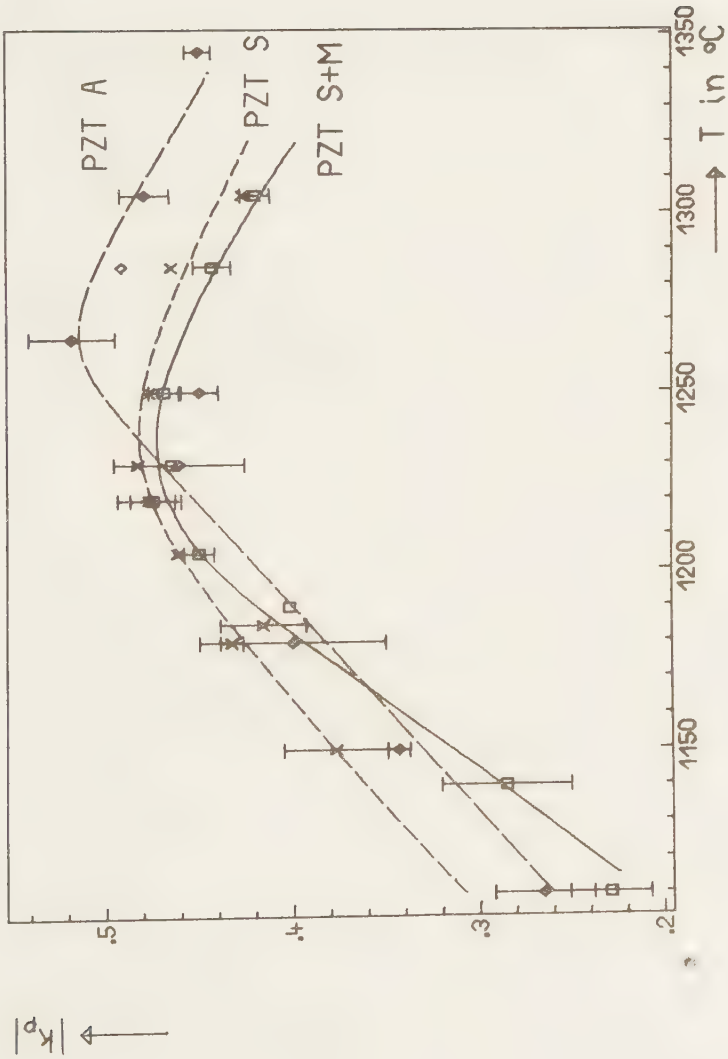


Abb. 31: Planarer Koppelfaktor k_p von PZT S, PZT S+M und PZT A in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur

5.3.6 Einfluß der chemischen Zusammensetzung und des Mikrogefüges auf die elektrischen Eigenschaften der Keramik

In der vorliegenden Arbeit wurde die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Piezokeramik aus synthetischen Rohstoffen auf die Messung von $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\tan\delta$ und k_p beschränkt.

Diese drei Größen geben einen Einblick in das dielektrische und piezoelektrische Verhalten der Keramik und werden auch in Veröffentlichungen von anderen Autoren über undotierte Keramik aus konventionellen und synthetischen Rohstoffen fast ausschließlich erwähnt.

Weitere Untersuchungen wie der Temperaturgang und die Alterung von Resonanzfrequenz und Kapazität oder die Bestimmung aller piezoelektrischen und elastischen Konstanten, die zur vollständigen Charakterisierung einer Piezokeramik erforderlich sind, hätten den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Im allgemeinen werden diese Größen je nach den Anforderungen, die an das Material bei der Anwendung gestellt werden, durch Zugabe von Dotierungen zum reinen PZT-System eingestellt.

a Chemische Zusammensetzung

Im Gegensatz zur Diskussion über das Formgebungs- und Sinterverhalten muß die unterschiedliche Zusammensetzung von PZT A und PZT S bei der Betrachtung der elektrischen Eigenschaften berücksichtigt werden, da diese Größen stark abhängig sind vom Molverhältnis $\text{PbZrO}_3:\text{PbTiO}_3$ (vgl. Kap. 2.3.3.1, Abb.6). Wie aus Abb. 6 hervorgeht, zeigen k_p und $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ein ausgeprägtes Maximum bei 52 mol% PbZrO_3 (vgl. auch Fig. 8, (5)), hier liegt nach Angaben von HÄRDTL (6) die morphotrope Phasengrenze.

Der Verlustwinkel $\tan\delta$ bleibt auf der rhomboedrischen Seite zunächst konstant, bis er bei einer Zusammensetzung ≤ 56 mol% PbZrO_3 zur tetragonalen Seite hin absinkt (vgl. Fig. 7.13 (5) und Fig. 1 (8)).

Da PZT A mit 55 mol% PbZrO_3 um 2.5 mol% näher an der Phasengrenze liegt als PZT S und PZT S+M (vgl. Kap. 5.2.2.7), sind bei dieser Keramik höhere Werte für k_p und $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, aber ein niedrigerer $\tan\delta$ zu erwarten.

Der Einfluß der Verunreinigungen in den Rohstoffen (Tab. 5) auf die elektrischen Eigenschaften muß ebenfalls berücksichtigt werden.

WEBSTER (29) hat den Einfluß von Si und Na auf k_p und $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ von Piezokeramik aus synthetischen Rohstoffen mit 53 mol% PbZrO_3 untersucht.

Die Zugabe der Verunreinigungen erfolgte dabei nicht während der Ausfällung,

sondern durch nachträgliches Beimischen von SiO_2 und Na_2O .

Bei einem Gehalt von 0.07 % SiO_2 , -der auch in den hier hergestellten Rohstoffen vorliegt-, sinkt der k_p von 0.53 auf 0.43 und $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ von 1160 auf 1070 ab. Dabei wurde in der Keramik die Bildung einer flüssigen Phase, -wahrscheinlich Bleisilikat-, und Riesenkorngrowth beobachtet.

Die Beimengung von 0.25% Na_2O , -das entspricht der doppelten Menge wie hier vorhanden-, bewirkt eine geringe Erhöhung des k_p von 0.53 auf 0.54 und eine deutliche Erniedrigung von $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ von 1160 auf 760, was sich durch die erhöhte Leitfähigkeit des Materials erklären läßt.

Diese Ergebnisse können allerdings nicht ohne weiteres übertragen werden, da bei einer gemeinsamen Ausfällung die Verunreinigungen im Rohstoff homogen verteilt sind und deshalb in das Gitter eingebaut werden können, während sie bei einer nachträglichen Zugabe mit höchster Wahrscheinlichkeit an den Korngrenzen abgelagert werden und sich dadurch ihre Wirkung verändert. Im allgemeinen kann man beim Einbau von Na^+ , da es als Akzeptordotierung wirkt und Sauerstoffleerstellen im Gitter hervorruft, eine Verminderung der Dielektrizitätszahl und des Verlustwinkels erwarten (5). Der Einfluß der sonstigen Verunreinigungen kann vernachlässigt werden, da sie nur im ppm - Bereich vorliegen.

b Mikrogefüge

An eine Piezokeramik mit guten elektrischen Eigenschaften werden auch Anforderungen hinsichtlich Dichte und Korngröße des Materials gestellt:

1. Die Keramik soll möglichst bis zur theoretischen Dichte sintern, da der Koppelfaktor mit dem Anteil an ferroelektrischem Material pro Volumeneinheit steigt, das gleiche gilt für die Dielektrizitätszahl.

WESTON (28) gibt eine lineare Abhängigkeit des Koppelfaktors und der Dielektrizitätszahl von der Dichte an, jedoch streuen die Meßwerte bei beiden Größen relativ stark. Bei gleichdichten Proben stellt WESTON eine Abnahme der Dielektrizitätszahl bei steigender Sintertemperatur fest, hier könnte die Entwicklung der Korngröße, die nicht untersucht wurde, eine Rolle spielen.

2. Durch Untersuchungen von GESEMANN (51) ist bekannt, daß die remanente Polarisation des Materials und damit auch der Koppelfaktor mit der Korngröße von PZT zunimmt (vgl. Gl.7), für einen optimalen Koppelfaktor in PZT gibt es daher eine Mindestkorngröße, die nach PETZSCH (7), je nach Zusammensetzung, zwischen 3 und 8 μm liegt.

PZT S und PZT S+M : diese beiden Keramiken besitzen die gleiche chemische Zusammensetzung und unterscheiden sich, abgesehen von der Verdichtung bis 1180°C , nur in der Entwicklung des Mikrogefüges.

Die Proben zeigen eine ähnliche Abhängigkeit des Koppelfaktors von der Sintertemperatur, jedoch werden bei PZT S immer höhere k_p -Werte gemessen. Dieser Effekt kann nur auf die höhere Korngröße von PZT S zurückgeführt werden, denn mit ihr steigt die Polarisation und damit auch der Koppelfaktor der Keramik. Der Abfall von k_p bei Übersinterung der Proben entsteht durch die Bleilücken im Gitter, da die Pb-Ionen in PZT wesentlich zur Polarisation beitragen.

Die Dielektrizitätszahl und der Verlustwinkel sinken mit steigender Sintertemperatur, hier kann kein signifikanter Unterschied zwischen PZT S und PZT S+M festgestellt werden. Von WESTON (28) wurde ebenfalls eine Abnahme der Dielektrizitätszahl für Proben gleicher Dichte mit der Sintertemperatur gemessen. Es kann vermutet werden, daß hier ein Einfluß der Korngröße vorliegt.

PZT A : die Keramik unterscheidet sich in der Dichte, der Korngröße und in den elektrischen Eigenschaften deutlich von den Proben aus sprühgetrockneten Rohstoffen. Trotz niedriger Dichten werden höhere Koppelfaktoren und Dielektrizitätszahlen gemessen.

Die höhere Korngröße in PZT A kann aber nicht als Erklärung für die besseren elektromechanischen Eigenschaften herangezogen werden, da hier die chemische Zusammensetzung der Proben berücksichtigt werden muß.

Vergleicht man die Ergebnisse der elektrischen Messungen, so stellt man für PZT A höhere Werte für k_p und $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ und einen niedrigeren $\tan\delta$ fest.

Wie oben erwähnt, sind diese Unterschiede zu erwarten, wenn die Keramik, wie es bei PZT A der Fall ist, näher an der morphotropen Phasengrenze liegt.

Im Gegensatz zu PZT S und PZT S+M werden für PZT A bis zu einer Sintertemperatur von 1265°C relativ konstante Dielektrizitätszahlen gemessen, obwohl auch in dieser Keramik eine Änderung der Dichte und der Korngröße erfolgt.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.

Eine Bewertung der Eigenschaften von Piezokeramik aus PZT S, PZT S+M und PZT A - Rohstoffen wird in Kap. 5.4.2 durch einen Vergleich mit industriell gefertigter und heißgepresster Piezokeramik vorgenommen. Zusätzlich werden bei dieser Betrachtung auch die bisher bekannten Meßergebnisse von PZT-Keramik aus synthetischen Rohstoffen berücksichtigt.

5.4 Vergleich konventionelles - synthetisches PZT

5.4.1 Rohstoffe

Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung:

Die in dieser Arbeit hergestellten synthetischen Rohstoffe zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Pb und Zr - Gehalte, während die Ti-Werte unerwünscht starken Schwankungen unterworfen sind. Dieses Problem muß in Zukunft durch eine Überprüfung der Chemikalie überwunden werden, man kann diese Abweichung aber nicht den synthetischen Herstellungsverfahren anlasten. Wenn alle Herstellungsparameter sorgfältig kontrolliert werden, kann aus der Lösung ein Rohstoff mit gleichbleibender Qualität abgeschieden werden. Bei konventionellen Rohstoffen ist man stets von der Qualität der Oxide abhängig, deren Zusammensetzung Schwankungen unterworfen ist. Diese wirken sich auf die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften des Endproduktes aus. Hier bieten die synthetischen Rohstoffe eindeutige Vorteile.

Reinheit :

Die synthetischen Rohstoffe sind mit relativ hohen Gehalten an Na und Si verunreinigt, ob sich diese so stark auf die elektrischen Eigenschaften auswirken, wie von WEBSTER ((29), vgl. Kap. 5.3.6) berichtet, wird sich bei einem Vergleich der in dieser Arbeit hergestellten Piezokeramik mit anderen PZT-Keramiken zeigen (siehe Kap. 5.4.2.).

Ansonsten weisen die synthetischen Rohstoffe nur sehr geringe Mengen an Fe, Mg, Mn, Ca usw. auf, die oft als unerwünschte Beimengungen in den konventionellen Rohstoffen enthalten sind und die elektrischen Eigenschaften des Materials beeinflussen.

Dotierungen :

Ein Vorteil der synthetischen Verfahren, der hier nicht untersucht worden ist, ist die homogene Verteilung von Dotierungen im Rohstoff. Es kann ohne Zweifel angenommen werden, daß diese Elemente bei der Ausfällung aus einer Lösung wesentlich homogener verteilt werden als durch Mischen und Mahlen.

Reaktivität und Homogenität :

Bei der thermischen Zersetzung zeigen die ausgefällten Zwischenprodukte eine erhöhte Reaktivität und Homogenität gegenüber den konventionellen Rohstoffen. Für die Bildung der PZT-Phase sind nur Temperaturen zwischen 600 und 750°C erforderlich, während die Mischung aus den Oxiden erst bei 900 - 1000°C und wesentlich längeren Haltezeiten zu PZT reagiert.

Dadurch ergeben sich Vorteile für die synthetischen Rohstoffe:

Während der Calcination entwickelt PbO bei 750°C nur einen Dampfdruck von ca. $1,3 \cdot 10^{-5}$ atm (52), der bei 900°C auf $7 \cdot 10^{-4}$ und bei 1000°C sogar auf $7 \cdot 10^{-3}$ atm (53) ansteigt. Dadurch entsteht im konventionellen Rohstoff ein merklicher PbO-Defizit, der nach der Festkörperreaktion durch Zugabe von ungebundenem PbO ausgeglichen werden muß. Beim Sintern kann dieses PbO dann wesentlich leichter aus der Probe entweichen, da es nicht im Gitter eingebaut ist, und es entstehen Bleilücken. Mit wachsender Bleilückenkonzentration vermindert sich aber der Betrag der Polarisierung des Materials, der in PZT neben Zr und Ti auch von den Pb-Ionen getragen wird. Dies führt zu schlechteren elektromechanischen Eigenschaften der Keramik.

Bei der synthetischen Herstellung entstehen primäre Teilchen in der Größenordnung von einigen μm , die bei den niedrigen Calcinationstemperaturen auch nicht zu festen Agglomeraten zusammensintern. Diese Teilchengröße kann in konventionellen Rohstoffen nur durch eine intensive Mahlung der grobkristallinen Agglomerate nach der Festkörperreaktion erreicht werden. Dabei werden weitere Verunreinigungen in den Rohstoff eingebracht und die Eigenschaften des Materials beeinflußt.

Kosten :

Es kann nicht verleugnet werden, daß bei den synthetischen Verfahren wesentlich höhere Kosten anfallen, da die verwendeten Chemikalien einen höheren Preis als die Oxide besitzen. Die Verwendung von synthetischen Rohstoffen erscheint daher nur sinnvoll, wenn ein Produkt aus konventionellen Rohstoffen nicht die gewünschten Eigenschaften besitzt.

Umwelt :

Ein weiteres Problem, das bei kleinen Rohstoffmengen einfach zu lösen ist, ist der hohe Nitrat-Anteil in den Zwischenprodukten, der bei der thermischen

Zersetzung freigesetzt wird. Hier ist bei der Herstellung von größeren Mengen auf jeden Fall darauf zu achten, daß die entstehenden Abgase aufgefangen werden.

5.4.2 Keramik

Formgebung :

Bei der Formgebung konnten die Schwierigkeiten, die im allgemeinen beim Verpressen feiner Pulver entstehen, durch die Auswahl geeigneter Formgebungsparameter überwunden werden. Die Rohlinge aus synthetischen Rohstoffen besitzen Dichten zwischen 67 und 75%, die auch beim Verpressen von konventionellen PZT-Pulvern nicht überschritten werden.

Sinterverhalten :

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Sinterbedingungen konnten die Keramiken aus synthetischen Rohstoffen nicht optimal gesintert werden, PZT A besitzt eine sehr niedrige Enddichte von 90% und PZT S bzw. PZT S+M erreichen lediglich Korngrößen von 1,5 bzw. 1,3 μm bevor eine Übersinterung der Proben eintritt. Diese Größen, die die elektrischen Eigenschaften des Materials wesentlich beeinflussen, werden in konventioneller Piezokeramik aufgrund einer gut entwickelten Technologie besser beherrscht. Andererseits sind für PZT S und PZT S+M nur relativ niedrige Temperaturen und Haltezeiten erforderlich, um Dichten $\geq 94\%$ zu erreichen. Bei diesen Sinterbedingungen verringert sich der PbO-Verlust der Proben, woraus sich im Vergleich zu konventioneller Keramik, die zur Verdichtung höhere Temperaturen und längere Haltezeiten benötigt, ein Vorteil ergibt.

Elektrische Eigenschaften :

Zur Beurteilung der in dieser Arbeit hergestellten Piezokeramiken aus synthetischen Rohstoffen werden PZT S, PZT S+M und PZT A unter Berücksichtigung ihrer chemischen Zusammensetzung mit anderen undotierten PZT-Keramiken verglichen.

In Tabelle 14 sind die elektrischen Eigenschaften (k_p , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\tan\delta$) und soweit vorhanden, Sinterbedingungen, Dichte und Korngröße von PZT mit 55 bis 58 mol% PbZrO_3 zusammengestellt.

Die Angaben über eine mit den üblichen keramischen Methoden gefertigte Piezokeramik (Spalten 2 und 8) sind einer Veröffentlichung von BERLINCOURT et al. (55) entnommen. Diese Materialeigenschaften werden auch bei der industriellen Fertigung von PZT erzielt, die verwendeten Rohstoffe enthalten jedoch meistens Sinterhilfsmittel oder als solche wirkende Verunreinigungen, die zur Verdichtung und zur Gefügeentwicklung der Keramik beitragen.

In Spalte 5 findet man die Werte einer im Handel erhältlichen Piezokeramik, - Sonox P2 der Rosenthal Technik AG-, die mit 56 mol% PbZrO_3 zwischen der Zusammensetzung von PZT A und PZT S liegt und deswegen nicht direkt mit diesen Piezokeramiken aus synthetischen Rohstoffen verglichen werden kann.

Eine Verbesserung der konventionellen Piezokeramik kann durch die neu entwickelte Technologie des Heißpressens (56,57) erzielt werden. Bei diesen Verfahren kann man die Verdichtung und das Gefüge eines Materials durch hohe Drucke während des Sinterns beeinflussen. Die elektrischen Eigenschaften von heißgepresster Piezokeramik (Spalte 3 und 9) wurden von HÄRDTL ((9), vgl. Abb. 6) untersucht. Das Material erfüllt mit einer Dichte >99% und einer Korngröße von 5 μm optimal die Anforderungen, die an das Gefüge einer Piezokeramik gestellt werden, und kann daher auch nicht weiter verbessert werden. Bisher werden die Heißpressverfahren allerdings nur zur Herstellung von PZT im Labormaßstab eingesetzt, eine industrielle Anwendung kommt bei Piezokeramik noch nicht in Frage.

Über Piezokeramik aus undotierten, synthetischen Rohstoffen mit 55-58 mol% PbZrO_3 gibt es nur zwei Veröffentlichungen von WESTON (8,28). Die Pulver wurden durch Kopräzipitation als Hydroxide gewonnen (vgl. Kap. 3.2.2) und zu Dichten von 98-99% und Korngrößen um 3,5 μm gesintert (Spalte 4 und 10).

Bei dem folgenden Vergleich der elektrischen Eigenschaften sollte aber stets berücksichtigt werden, daß die Piezokeramiken unterschiedliche Mengen an Fremdstoffen enthalten, deren Einfluß auf das Material nicht abgetrennt werden kann.

PZT A : bei dieser Piezokeramik aus synthetischen Rohstoffen (Spalte 1) konnte der planare Koppelfaktor gegenüber einer konventionellen (Spalte 2) um ca. 10% von 0,47 auf 0,53^{*} gesteigert werden. Gleichzeitig tritt eine wesentlich höhere Dielektrizitätszahl auf, die nach Gl. 7 (Kap. 2.3.3.1) zur Erhöhung des Koppelfaktors beiträgt.

Im Vergleich zur heißgepressten Piezokeramik (Spalte 3) kann ebenfalls noch eine leichte Verbesserung im Koppelfaktor und in der Dielektrizitätszahl festgestellt werden.

Die Piezokeramik aus den von WESTON hergestellten synthetischen Rohstoffen

Tabelle 14 : Mikrogefüge und elektrische Eigenschaften von PZT - Keramik aus konventionellen und synthetischen Rohstoffen im Bereich von 55 bis 58 mol% PbZrO_3

Spalte Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sinterbedingungen T in $^{\circ}\text{C}$ / t in h	1265/.5	o.A.	o.A.	1260/2	o.A.	1220/.5	1230/.5	o.A.	o.A.	1260/2
Dichte in % D teoret.	90	o.A.	>99	97.9	98	94	94	o.A.	>99	98.6
mittl. Korngröße D_m in μm	3.95	o.A.	5.0	3.7	ca. 4	1.3	1.5	o.A.	5.0	3.4
plan. Koppeifakt. k_p	0.53*	0.47	0.51	0.46	0.46	0.47	0.48	0.44	0.48	0.42
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ bei 1 kHz	780	430	750	569	480	500	590	400	600	562
$\tan \delta_{-3} \times 10^3$ bei 1 kHz	9	4	o.A.	14	5	11	12	5	o.A.	14.7
P R O B E	$\frac{\text{PZT A}}{\text{c.p.}}$	m.o. 1)	H.P. 2)	c.p. 3)	m.o. 4)	$\frac{\text{PZT S+M}}{\text{c.p.}}$	$\frac{\text{PZT S}}{\text{c.p.}}$	m.o. 1)	H.P. 2)	c.p. 4)
mol% PbZrO_3	55.0	55.0	55.0	55.9	56.0	57.5	57.5	57.5	57.5	57.8

1) mit den üblichen keramischen Methoden gefertigte Piezokeramik, BERLINCOURT et.al.(55)

2) Heißgepresste Piezokeramik aus konventionellen Rohstoffen, HÄRDTL, M.H. (9)

3) Piezokeramik aus synthetischen Rohstoffen, WESTON et.al. (8)

4) Katalogdaten des Werkstoffes Sonox P2, Rosenthal Technik AG (3)

m.o. = "mixed oxides" = konventionelle Rohstoffe c.p. = "chemically prepared" = synthetische Rohstoffe

* Mittelwert von 8 Proben aus 2 Sinterversuchen, siehe Kap. 5.3.5.2

(Spalte 4) erreicht jedoch nicht die Güte der Piezokeramik aus dem synthetischen Rohstoff PZT A.

Die Eigenschaften von PZT A sind umso bemerkenswerter, wenn man die Dichten der einzelnen Materialien mit in Betracht zieht. Während PZT A nur 90% der theoretischen Dichte besitzt, liegt die heißgepresste Keramik bei >99% und die Keramik aus synthetischen Rohstoffen von WESTON bei 98%. Im Gegensatz zu diesen Keramiken kann der Koppelfaktor und die Dielektrizitätszahl von PZT A durch eine bessere Verdichtung noch weiter gesteigert werden. Die Korngröße von PZT A liegt bereits in der richtigen Größenordnung.

Abb. 5, PZT S+M: auch die Keramiken aus sprügelbackneten synthetischen Rohstoffen (Spalte 6 und 7) bestehen den Vergleich mit anderen Piezokeramiken. Gegenüber der konventionellen (Spalte 8) wird auch hier eine Steigerung des Koppelfaktors um ca. 10% von 0.44 auf 0.48 (im Falle von PZT S) und eine höhere Dielektrizitätszahl gemessen.

Im Vergleich zu heißgepresster Piezokeramik (Spalte 9) besitzt PZT S gleich gute Eigenschaften, dagegen zeigt PZT S+M aufgrund seiner geringeren Korngröße etwas niedrigere Werte im Koppelfaktor und auch in der Dielektrizitätszahl. Wie bereits bei PZT A festgestellt werden konnte, fallen die Eigenschaften der von WESTON aus synthetischen Rohstoffen hergestellten Piezokeramik (Spalte 10) gegenüber den in dieser Arbeit synthetisierten Rohstoffen deutlich ab.

Bei einem Vergleich muß aber auch die Gefügekorngröße dieser Materialien berücksichtigt werden, die nach den oben erwähnten Untersuchungen von GESEMANN (51) einen Einfluß auf die remanente Polarisierung und damit auf den Koppelfaktor hat. Während die Korngrößen der heißgepressten Piezokeramik und der von WESTON aus synthetischen Rohstoffen hergestellten Keramik bereits in der richtigen Größenordnung liegen (5 resp. 3.4 μm), weisen die Piezokeramiken aus den synthetischen Rohstoffen PZT S und PZT S+M zu geringe Korngrößen auf (1.5 resp. 1.3 μm). Bei einer Steigerung der Korngröße von PZT S und PZT S+M ist daher bei diesen Piezokeramiken eine Verbesserung des Koppelfaktors zu erwarten.

Da bei den in Tabelle 14 aufgeführten Piezokeramiken nicht alle Größen untersucht bzw. veröffentlicht wurden, die zur Beurteilung der festgestellten Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften notwendig sind, muß hier auf eine eingehendere Diskussion verzichtet werden.

Zum Abschluß soll noch darauf hingewiesen werden, daß sich die Verunreinigung der synthetischen Rohstoffe mit Si und Na nicht so drastisch auf den Koppelfaktor und die Dielektrizitätszahl ausgewirkt hat, wie es nach den in

Kap. 5.3.6 erwähnten Untersuchungen von WEBSTER (29) zu erwarten gewesen wäre. Damit liegt der Schluß nahe, daß bei WEBSTER das inhomogen verteilte SiO_2 zur Bildung einer Bleisilikatschmelze an den Korngrenzen und damit zu einem Absinken des Koppelfaktors geführt hat, während in den hier untersuchten synthetischen Rohstoffen da Si mit größter Wahrscheinlichkeit auf den Zr,Ti-Plätzen in das Gitter eingebaut werden konnte.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die Herstellung von synthetischen PZT-Rohstoffen, der Zusammenhang zwischen Pulvereigenschaften und Formgebungs- und Sinterverhalten sowie die elektrischen Eigenschaften (k_p , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\tan\delta$) einer solchen Piezokeramik untersucht.

Die synthetischen Rohstoffe wurden aus einer Lösung von Zirkon- und Bleinitraten und Tetraisopropyloxorthotitanat durch Sprühtrocknen (PZT S) und Acetontrocknen (PZT A) abgeschieden. Dabei entstand als Zwischenprodukt eine innige, homogene Mischung aus Bleinitrat, Zirkonylnitrat und röntgenamorphen TiO_2 .

Mit DTA/TG - Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die thermische Fällung des sprühtrockneten Zwischenprodukts bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Die Bildung der PZT - Phase ist in beiden Rohstoffen bei $750^\circ C/2h$ abgeschlossen. Da PZT S auch nach dieser Calcination noch in Form der ursprünglich im Sprühturm entstandenen Hohlkugeln vorliegt, wurde ein Teil des Pulvers zur Verbesserung des Formgebungsverhaltens aufgemahlen (PZT S+M). Zur Weiterverarbeitung standen somit drei Rohstoffe (PZT S, PZT S+M, PZT A) zur Verfügung, die sich in ihren Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden, wie Untersuchungen von Kristallitgröße, Pulvermorphologie und Teilchengrößenverteilung ergeben.

Alle Pulver konnten zu Tabletten mit relativ hohen Rohdichten (67-75%) verpreßt werden, die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 1100 bis $1350^\circ C$ bei einer Haltezeit der Maximaltemperatur von 0,5 h gesintert.

Kornwachstum und Verdichtung der Proben konnten unter diesen Sinterbedingungen allerdings nicht so eingestellt werden, wie es für die Entwicklung von optimalen elektrischen Eigenschaften des Materials erforderlich ist. PZT S und PZT S+M zeigen mit 1,5 resp. $1,3 \mu m$ eine zu niedrige Korngröße, während PZT A nur eine sehr niedrige Enddichte von 90% erreicht.

An den polarisierten Piezokeramiken wurden k_p , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ und $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Sintertemperatur gemessen.

Die Piezokeramiken aus den synthetischen Rohstoffen PZT A, PZT S und PZT S+M erreichen dennoch gegenüber den konventionell gefertigten Piezokeramiken (BERLINCOURT et al. (55)) eine Steigerung des planaren Koppel-faktors um ca. 10% und wesentlich höhere Dielektrizitätszahlen.

Im Vergleich zu heißgepresster Piezokeramik (HÄRDTL (9)), die mit einer Korngröße von $5 \mu m$ und einer Dichte >99% ein optimales Gefüge besitzt,

zeigt PZT A noch etwas höhere Werte im planaren Koppelfaktor und in der Dielektrizitätszahl, die Eigenschaften von PZT S sind vergleichbar mit denen des heißgepressten Materials.

Die bisher bekannten elektrischen Eigenschaften von Piezokeramik aus synthetischen Rohstoffen (WESTON (8)) werden von den in dieser Arbeit synthetisierten Rohstoffen mit Abstand übertroffen.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen ist zu erwarten, daß die elektrischen Eigenschaften der Piezokeramiken aus den synthetischen PZT S - und PZT A - Rohstoffen durch eine gezielte Entwicklung des Gefüges und der Sinterdichte noch weiter verbessert werden können. Dazu sollten die Anregungen hinsichtlich der Rohstoffeigenschaften sowie der Formgebungs- und Sinterbedingungen berücksichtigt werden (vgl. Kap. 5.3.3) .

Es kann angenommen werden, daß die Eigenschaften der Piezokeramik im gesamten Mischkristallbereich, der im System PbZrO_3 - PbTiO_3 von technischem Interesse ist, durch die Verwendung dieser synthetischen Rohstoffe verbessert werden können. Daher sind weiterführende Arbeiten mit folgenden Zielsetzungen von besonderem Interesse :

1. Ein Vergleich von Piezokeramik aus synthetischen und konventionellen Rohstoffen mit Zusammensetzungen von 40 bis 60 mol% PbZrO_3 , wobei hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und Reinheit der Rohstoffe sowie im Mikrogefüge und der Dichte der Keramik auf vergleichbare Bedingungen geachtet werden muß.
2. Da in der technischen Anwendung fast ausschließlich dotiertes PZT eingesetzt wird, sollten die unter (1.) erwähnten Untersuchungen auch auf dotierte synthetische Rohstoffe ausgedehnt werden. Hier sind Unterschiede zur Keramik aus konventionellen Rohstoffen zu erwarten, da die Dotierungen bei der synthetischen Rohstoffherstellung homogener verteilt werden können.
3. Es sollte ein Verfahren zur Herstellung von PZT-Rohstoffen entwickelt werden, das die direkte Synthese von Pulvern in einem größeren Maßstab erlaubt und damit auch eine industrielle Verwendung der synthetischen Rohstoffe ermöglicht.

Analysenvorschriften

1. $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, techn. Qual., Fa. Roth :

Bestimmung des Zr-Gehalts :

150 mg der Substanz werden in Wasser gelöst und mit 5 ml HNO_3 im Verhältnis 1:1 versetzt. Anschließend wird mit des. Wasser auf 100 ml ergänzt, je 10 ml werden bei RT mit 0,01 m Titriplex III bis zum Umschlagpunkt gegen Xylenol-orange titriert.

2. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, zur Synth., Fa. Merck-Schuchardt :

Bestimmung des Ti-Gehalts :

1 g der flüssigen Verbindung werden mit 2 ml NH_3 im Verhältnis 1:1 versetzt, auf dem Sandbad abgedampft und mit dem Bunsenbrenner konstant geglüht. Der Rückstand, in dem Ti als TiO_2 vorliegt, wird gewogen und der Ti-Gehalt berechnet.

3. Chemikalien und Zwischenprodukte

Bestimmung der C, H, N - Gehalte :

Die C, H, N - Gehalte wurden mikroanalytisch in einem Universalverbrennungsautomaten nach MONAR* (Heraeus) festgestellt. Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach LIEBIG wird eine abgewogene Substanzmenge an glühendem Kupfer(II)Oxid in Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsprodukte, - CO_2 und H_2O -, in vorher gewogenen Absorptionsgefäßen aufgefangen. Aus der Gewichtszunahme werden die C,H - Gehalte der Substanz berechnet. Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt durch Verbrennung der Substanz im CO_2 -Strom, der als Verbrennungsprodukt entstehende Stickstoff wird in einem Photometer aufgefangen, aus dem Volumen kann der N-Gehalt der Substanz berechnet werden (54).

*

Die Elementaranalyse wurde in der Analysenstelle des Instituts für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

4. Endprodukte (PZT - Pulver)

Bestimmung der Pb, Zr und Ti - Gehalte :

150 bis 200 mg der getrockneten Probe werden mit 4 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 10 ml H_2SO_4 konz. in einem Becherglas zum Sieden gebracht. Nach Abkühlung werden 100 ml 5% H_2SO_4 zugegeben. Der Niederschlag in Form von PbSO_4 wird abfiltriert, in Alkohol gewaschen, getrocknet und bei 500°C zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Pb-Gehalt wird als PbSO_4 gravimetrisch bestimmt und berechnet.

Im zurückbehaltenen Filtrat werden Zr und Ti komplexometrisch bestimmt. Dazu werden 20 ml Filtrat mit NH_3 versetzt und unter Zugabe von 0.5 ml H_2SO_4 konz. gekocht. Die 50°C warme Lösung (pH = 2) wird mit Titriplex III bis zum Umschlagspunkt gegen Xylenolorange titriert. Der Zr-Gehalt der Lösung kann aus dem verbrauchten Volumen an Titriplex III berechnet werden.

Die Titan-Bestimmung erfolgt nun durch Rücktitration derselben Lösung. Man gibt 8 ml 0.01 m Titriplex III zur Lösung und stellt mit NH_3 und Urotropin einen pH zwischen 5.1 und 5.6 ein. Nach Zugabe von wenig Xylenolorange wird mit 0.01 m ZnSO_4 -Lösung von gelb nach rot titriert. Aus dem Verbrauch an ZnSO_4 kann auf den Ti-Gehalt in der Lösung zurückgerechnet werden.

Bei diesem Analysengang können Titrationsfehler und eine Komplexbildung von Ti bei der Titration von Zr zu Abweichungen von dem tatsächlichen Gehalt an Zr in der Lösung führen. Da die Bestimmung von Ti und Zr in derselben Lösung vorgenommen wird und die beiden Werte dadurch aneinander gekoppelt sind, führt eine "Mittitration" von Ti bei der Komplexbildung von Zr automatisch zu einem höheren Zr-Gehalt und zu einem zu niedrigen Ti-Gehalt bei der Analyse.

Die Genauigkeit dieser Analysenmethode wurde durch Titrationen von Eichlösungen (siehe Kap. 4.2.1.1) ermittelt.

Die chemischen Analysen unter Punkt 1,2 und 4 wurden im chemischen Labor des Instituts für Werkstoffwissenschaften III durchgeführt.

ANHANG B

Zur Überprüfung der Empfindlichkeit des in Kap. 4.2.2.3 beschriebenen Verfahrens wurden die Kristallitgrößenverteilungen von unterschiedlich calcinierten synthetischen BaTiO_3 -Pulvern aus der Röntgenlinienverbreiterung des (111)-Reflexes bestimmt.

In Abb.32 sind die verbreiterten Reflexe $h(x)$ von BaTiO_3 nach einer Calcination bei 700°C und 850°C und der zur Auswertung verwendete, unverbreiterte Standardreflex $g(x)$ einer gesinterten BaTiO_3 -Keramik eingezeichnet:

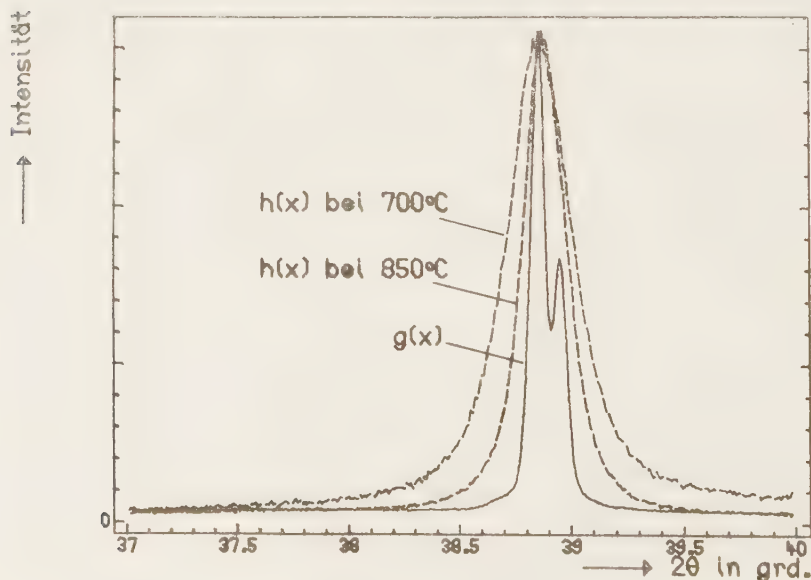


Abb.32: Verbreiterte (111)-Reflexe $h(x)$ von unterschiedlich calciniertem synthetischen BaTiO_3 -Pulver (700°C und 850°C , Haltezeit 0.5 h, Aufheizgeschwindigkeit 500 K/h) und der unverbreiterte Standard $g(x)$.

Bei den Reflexen ist deutlich die abnehmende Verbreiterung mit steigender Calcinationstemperatur zu erkennen.

Aus den gemessenen Röntgenreflexen $h(x)$, die als eine Faltung der Apparatefunktion $g(x)$ mit der Verbreiterungsfunktion $f(x)$ angesehen werden können, wurden nun die Kristallitgrößenverteilungen von BaTiO_3 -Pulvern, die bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 500 K/h und 50 K/h bei Temperaturen zwischen

650 und 1000°C bei einer Haltezeit der Maximaltemperatur von 0.5 h calciniert wurden, bestimmt:

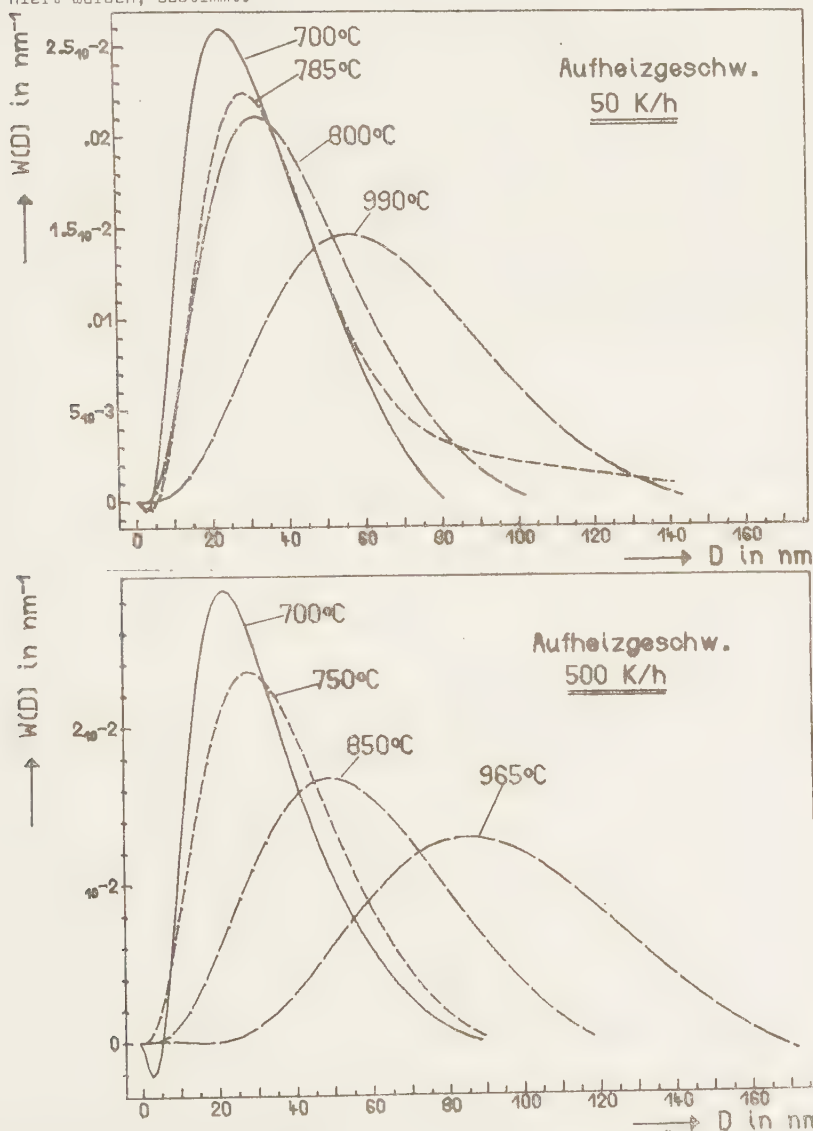


Abb. 33: Kristallitgrößenverteilungen von synthetischen BaTiO_3 -Pulvern bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten und Calcinationstemperaturen

Man erkennt deutlich die Änderung der Kristallitgröße mit zunehmender Calcinationstemperatur und ebenso den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Entwicklung der Kristallitgröße. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 500 K/h liegt die mittlere Kristallitgröße bei einer Temperatur von 700°C bei ca. 20 nm und vergrößert sich kontinuierlich bis auf ca. 80 nm bei 965°C. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/h findet man die gleiche Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Calcinationstemperatur, aber die Zunahme ist geringer. Das Verfahren ist so empfindlich, daß man Unterschiede in der Kristallitgrößenverteilung bei um nur 50 K differierenden Calcinationstemperaturen erkennen kann. Allerdings können die Kristallitgrößenverteilungen von Pulvern, deren mittlere Kristallitgröße 80 bis 100 nm überschreitet, nicht mehr bestimmt werden, da die Röntgenlinienverbreiterung zu gering wird.

*
Das synthetische BaTiO₃ wurde aus Bariumtitanylloxalat (20) hergestellt und freundlicherweise von der Fa. DRALORIC, Selb, zur Verfügung gestellt.

ANHANG C

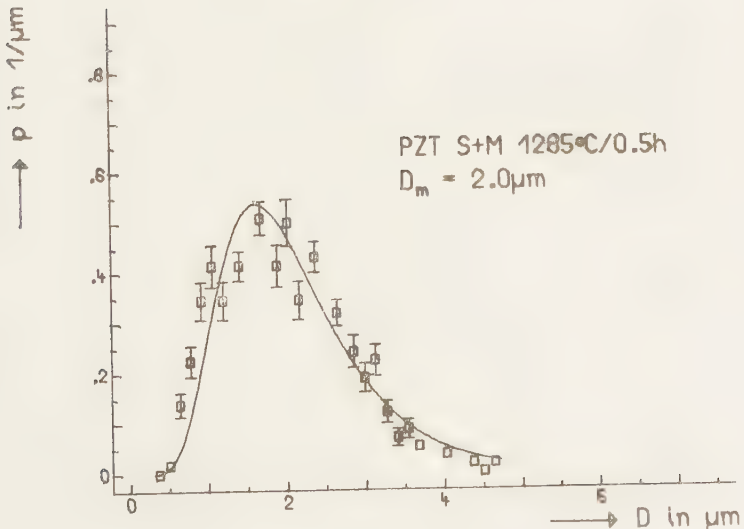
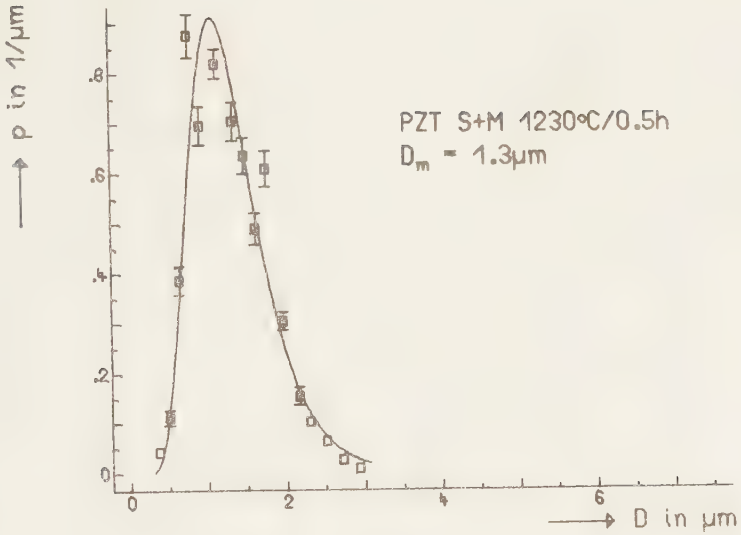
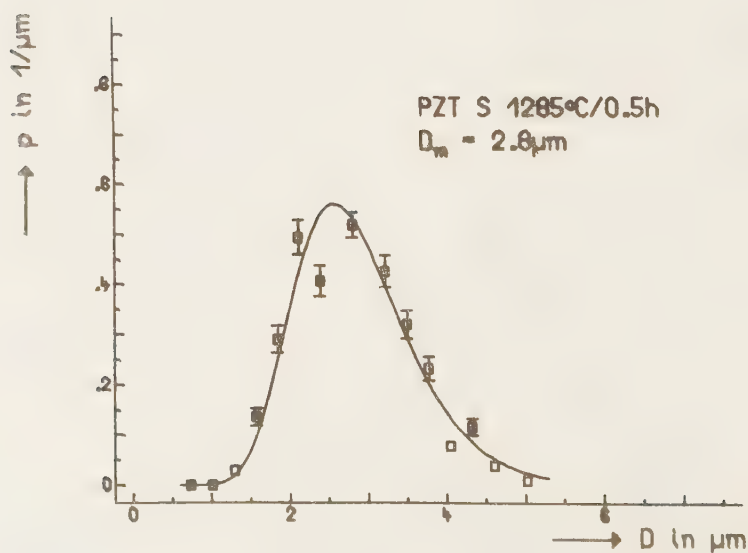
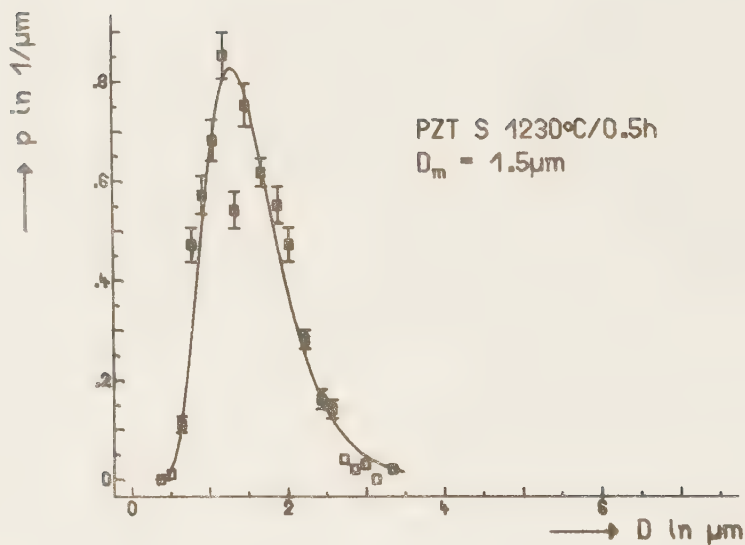


Abb. 34: Korngrößenverteilungen von PZT S+M - Keramik bei 1230°C/0.5 h und 1285°C/0.5 h



34. Korngrößenverteilungen von PZT S - Keramik bei 1230°C/.5 h
 und 1235°C/.5 h

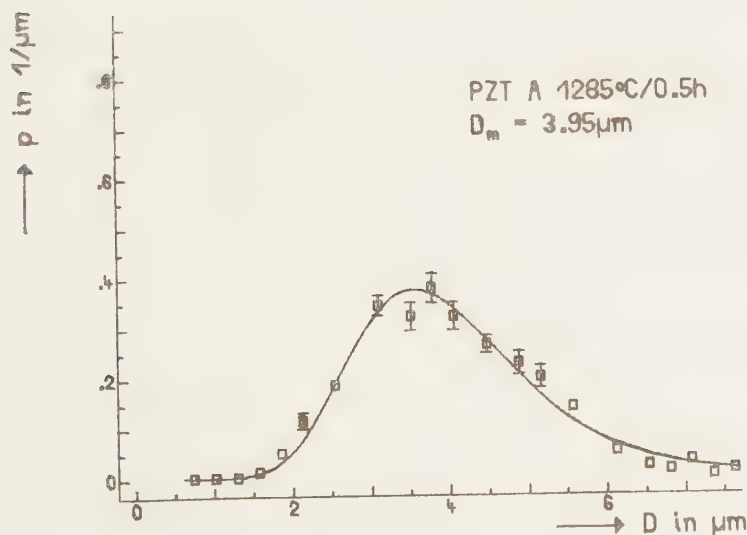
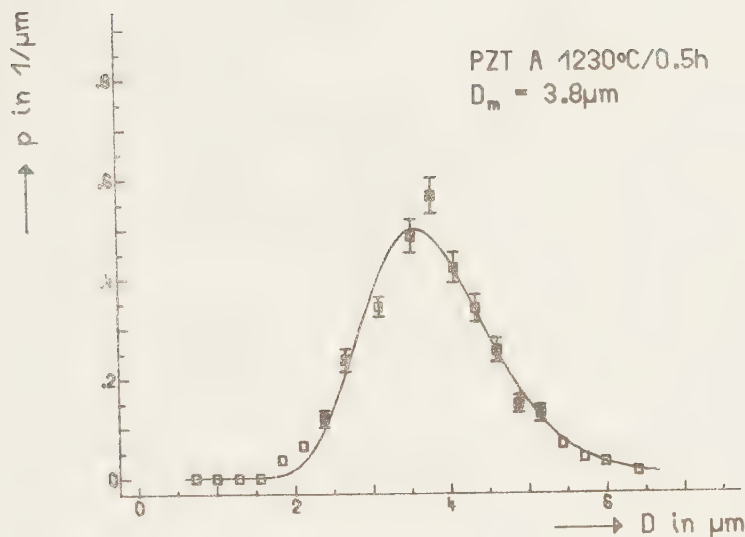


Abb. 36: Korngrößenverteilungen von PZT A - Keramik bei 1230°C/0.5 h und 1205°C/0.5 h

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. CURIE, J. und CURIE, P., Bull. Soc. Mineral. de France 3 (1880), 90-93
2. VALASEK, J., Phys. Rev. 17 (1921), 475-481; 19 (1922), 639-664
" " 24 (1924), 560-568
3. ROSENTHAL TECHNIK AG, Werksgruppe Lauf, Katalog "Piezokeramik"
4. IRE-Standards on Piezoelectric Crystals, Proc. IRE 46 (1958), 764-778
5. JAFFE, B., COOK jr., W.R., JAFFE, H.: Piezoelectric Ceramics,
Academic Press, London, New York 1971
6. HÄRDTL, K.H., Science of Ceramics 6 (1973), VII 1-15
7. PETZSCH, K., TOPF, K.J., Ber. Dt. Keram. Ges. 47 (1970), 681-686
8. WESTON, T.B., WEBSTER, A.H., McNAMARA, V.M., J. Can. Ceram. Soc. 36
(1967), XV-XX
9. HÄRDTL, K.H., Ferroelectrics 12 (1976), 9-19
10. MATSUD, Y., SASAKI, H., J. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965), 289-291
11. HAUSNER, H., Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978), 194-197
12. JOHNSON jr., D.W., GALLAGHER, P.K.: Ceramic Processing before Firing,
125-140, John Wiley and Sons, New York 1978
13. STUIJTS, A.L., Science of Ceramics 5 (1970), 335-362
14. DE LAU, J.G.M., Amer. Ceram. Soc. Bull. 49 (1970), 572-574
15. MAJUMDAR, A.J., ROY, R., J. Amer. Ceram. Soc. 39 (1956), 434 ff.
16. REYNEN, P., BASTIUS, H., Powder Met. Int. 8 (1976), 91 ff.
17. SCHNETTLER, F.J., MONTFORTE, F.R., RHODES, W.W., Science of Ceramics 4
(1968), 79-90
18. HERMANS, M.E.A., Science of Ceramics 5 (1970), 523-538
19. WOODHEAD, J.L., Silic. Ind. 37 (1972), 191-194
20. CLAUBAUGH, W.S., SWIGGARD, E.M., GILCHRIST, R., J. Res. Natl. Bur. Stand. 56
(1956), 289-291
21. O'BRYAN jr., H.M., GALLAGHER, P.K., MONTFORTE, F.R., SCHREY, F.,
Amer. Ceram. Soc. Bull. 48 (1969), 203-208
22. JAEGER, R.E., MILLER, T.J., Amer. Ceram. Soc. Bull. 53 (1974), 855-859
23. WENCKUS, J.T., LEAVITT, W.Z., Conf. Mag. Mater., Boston 1956, T- 91,
American Institute of Electrical Engineers, New York 1957
24. MAZDIYASNI, K.S., LYNCH, C.T., SMITH, J.S., J. Amer. Ceram. Soc. 48
(1965), 372-375
25. SALINGER, R.M., Ind. Eng. Prod. Res. Develop. II (1972), 230-231
26. NEUENSCHWANDER, E., J. Less-Common Metals II (1966), 365-375
27. McNAMARA, V.M., J. Can. Ceram. Soc. 34 (1965), 103-120

28. WESTON, T.B., J. Can. Ceram. Soc. 32 (1963), 100-115
29. WEBSTER, A.H., WESTON, T.B., CRAIG, R.R., J. Can. Ceram. Soc. 34, (1966), 121-129
30. MURATA, M., WAKINO, K., Mat. Res. Bull. 11 (1976), 323-328
31. BIGGERS, J.V., VENKATARAMANI, S., Mat. Res. Bull. 13 (1978), 717-722
32. THOMSON, J., Amer. Ceram. Soc. Bull. 53 (1974), 421-424 u. 433
33. BROWN, L.M., MAZDIYASNI, K.S., J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972), 541-544
34. HAERTLING, G.H., LAND, C.E., Ferroelectrics 3 (1972), 269-280
35. ARENDT, P.H., ROSOLOWSKI, J.H., SZYMASZEK, J.W., Mat. Res. Bull. 14 (1979), 703-709
36. ALEX, W., Aufbereitungstechnik 2 (1972) 105-111, 3 (1972) 168-182, 10 (1972) 639-652, 11 (1972) 723-732
37. ORR, C.: Ceramic Processing before Firing, 39-60, Hrsg. Onoda u. Hench, John Wiley and Sons, New York 1978
38. ONODA, G.Y., HENCH, L.L.: Ceramic Processing before Firing, 35-38, Hrsg. Onoda u. Hench, John Wiley and Sons, New York 1978
39. LEIPOLD, W., MÖRTEL, H., SCHÜLLER, K.H., Ber. Dt. Keram. Ges. 52 (1975), 263-268
40. MAUERSBERGER, H., SCHOTTENHAMMER, A., Studienarbeit am Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg (1979)
41. TOMANDL, G., Science of Ceramics 8 (1976), 145-158
42. TOMANDL, G., Computerprogramm zur Berechnung von Kristallitgrößenverteilungen, TORVF (FORTRAN)
43. TOMANDL, G., Computerprogramm zur Berechnung von Kreisdurchmesserverteilungen, TOTGZ (FORTRAN)
44. IRE-Standards on Piezoelectric Crystals, Proc. IRE 49 (1961), 1161-1169
45. IEC (International Electrotechnical Commission)-Publikation 483
46. MASON, W.P., Phys. Rev. 74 (1948) 1134 ff.
47. SMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Zirkonium, Springer Verlag Berlin 1958
48. NYQUIST, R.A., Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press New York 1971
49. SMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Blei, Springer Verlag Berlin 1962
50. STUIJTS, A.L., Phil. Techn. Rdsch. 2 (1970/71), 48-57
51. GESEMANN, H.J., Hermsdorfer Techn. Mitt. 6 (1965), 376-379
52. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-Chemische Tabellen, Band 2, Springer Verlag Berlin 1931

- 53. D'ANS-LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1, Springer Verlag
Berlin 1967
- 54. RUSKE, W.: Einführung in die organische Chemie, Verlag Chemie
Weinheim/Bergstraße 1968
- 55. BERLINCOURT, D., CMOLIK, C., JAFFE, H., Proc. IRE 48 (1960), 220-229
- 56. HÄRDTL, K.H., Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975), 201-207
- 57. GRUINIJES, G.S., OUDEMANS, G.J.: Special Ceramics, 289-299,
Hrsg. P. Popper, Academic Press London & New York 1965

9. VERZEICHNIS DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN

	Seite
Tabelle 1: Probenbezeichnung der synthetischen PZT - Pulver	25
Tabelle 2: Analysenergebnisse von " $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ " sowie die theoretischen Gehalte der Verbindungen $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
Tabelle 3: Analysenergebnisse von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ und die theoretischen Gehalte der Verbindung	41
Tabelle 4: Analysenergebnisse der sprühgetrockneten ("PZT" S) und acetongetrockneten ("PZT" A) Zwischenprodukten	43
Tabelle 5: Verunreinigungen im Zwischenprodukt "PZT" S Charge 10	44
Tabelle 6: Analysenergebnisse von "PZT" S und "PZT" A und die theoretischen Werte der Verbindung $\left[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\right]_{1.0} \cdot \left[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right]_{.56} \cdot \left[\text{TiO}_2\right]_{.44}$	45
Tabelle 7: Analysenergebnisse von sprühgetrockneten und acetongetrockneten PZT - Rohstoffen	61
Tabelle 8: Ausgewählte Rohstoffchargen zur Herstellung von PZT - Keramik: chemische Zusammensetzung und Pulvereigenschaften	64
Tabelle 9: Rohdichten von unterschiedlich plastifizierten PZT S - Pulvern	65
Tabelle 10: Rohdichten von PZT S in Abhängigkeit von Preßdruck und Granulation	66
Tabelle 11: Rohdichten von PZT S in Abhängigkeit von den Calcinationsbedingungen	66
Tabelle 12: Rohdichten der Proben PZT S, PZT S+M, PZT A	67
Tabelle 13: Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von PZT S, PZT S+M und PZT A zur Interpretation des Sinterverhaltens	77
Tabelle 14: Mikrogefüge und elektrische Eigenschaften von PZT - Keramik aus konventionellen und synthetischen Rohstoffen im Bereich von 55 bis 58 mol% PbZrO_3	97

	Seite
Abb. 1: Elementarzelle von BaTiO_3	4
Abb. 2: Ferroelektrische Hysterese aus Polarisations P und elektrischem Feld E	5
Abb. 3: Mechanische Hysterese aus Wechseldeformation S und elektrischem Feld E	5
Abb. 4: Kennzeichnung der Achsen und Scherungen in einer polarisierten Keramik	7
Abb. 5: Subsolidus - Phasendiagramm von PbZrO_3 - PbTiO_3	11
Abb. 6: k_p , P_{rem} , ϵ_{33}^T , und $1/s_{11}^E$ von undotierter PZT - Keramik in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung	12
Abb. 7: Bildung der PZT - Phase aus den Einzeloxiden in Abhängigkeit von der Temperatur	14
Abb. 8: Prinzipskizze eines Sprühturms	22
Abb. 9: Glasapparatur zur Acetontrocknung	23
Abb. 10: Anordnung der Grünlinge in einem PZT - Pulverbett für die Sinterversuche	26
Abb. 11: Lage der Proben und des Thermoelements im Ofenraum während der Sinterversuche	26
Abb. 12: Richtung der Polarisations, Anregung und Deformation bei Radialschwingern	27
Abb. 13: Experimenteller Aufbau und Untersuchungen an Chemikalien Zwischenprodukten, PZT - Rohstoffen und PZT - Keramik	39
Abb. 14: DTA/TG - Untersuchungen an Bleinitrat, Zirkonylnitrat und den Zwischenprodukten "PZT" S und "PZT" A bis zu einer Temperatur von 600°C	48
Abb. 15: Röntgenpulverdiagramme von PZT S und PZT A nach der 1. Calcination bei 500°C / 10 h	50
Abb. 16: Röntgenpulverdiagramme von PZT S und PZT A nach der 2. Calcination bei 750°C / 2 h	51
Abb. 17: Kristallitgrößenverteilung der Pulver PZT S, PZT S+M und PZT A	52
Abb. 18: REM - Aufnahme von acetontrocknetem PZT A (Pulver)	55
Abb. 19: REM - Aufnahme von sprühgetrocknetem PZT S (Pulver)	55
Abb. 20: REM - Aufnahme von sprühgetrocknetem und gemahlenem PZT S+M (Pulver)	55
Abb. 21: Durchgangssummenverteilung der Rohstoffe PZT S, PZT S+M und PZT A (Laser-Granulometer)	54

	Seite
Abb. 22: Dichte und Gewichtsänderung von PZT S, PZT S+M und PZT A in Abhängigkeit von der Sintertemperatur	68
Abb. 23: REM - Aufnahme von PZT A - Keramik (1150°C/0.5 h)	71
Abb. 24: REM - Aufnahme von PZT S - Keramik (1150°C/0.5 h)	71
Abb. 25: REM - Aufnahme von PZT S+M - Keramik (1150°C/0.5 h)	71
Abb. 26: Mikrogefüge und Korngrößenverteilung von PZT S, PZT S+M und PZT A bei 1230°C/0.5 h	72
Abb. 27: Mikrogefüge und Korngrößenverteilung von PZT S, PZT S+M und PZT A bei 1285°C/0.5 h	73
Abb. 28: Röntgendiffraktometeraufnahme von PZT S und PZT A im Winkelbereich $2\theta = 20 - 60^\circ$	82
Abb. 29: Aufspaltung der (111) und (200)-Reflexe von rhomboedrischem PZT S und PZT A im Winkelbereich $2\theta = 37.5-45.0^\circ$	83
Abb. 30: Relative Dielektrizitätszahl $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ und Verlustwinkel $\tan\delta$ von PZT S, PZT S+M und PZT A in Abhängigkeit von der Sintertemperatur	84
Abb. 31: Planarer Koppelfaktor k_p von PZT S, PZT S+M und PZT A in Abhängigkeit von der Sintertemperatur	89
Abb. 32: (111)-Reflexe von synthetischem BaTiO_3 in verbreitertem ($h(x)$) und unverbreitertem ($g(x)$) Zustand	104
Abb. 33: Kristallitgrößenverteilungen von synthetischen BaTiO_3 -Pulvern bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten und Calcinationstemperaturen	105
Abb. 34: Korngrößenverteilungen von PZT S+M - Keramik bei 1230°C/0.5 h und 1285°C/0.5 h	107
Abb. 35: Korngrößenverteilungen von PZT S - Keramik bei 1230°C/0.5 h und 1285°C/0.5 h	108
Abb. 36: Korngrößenverteilungen von PZT A - Keramik bei 1230°C/0.5 h und 1285°C/0.5 h	109

Danken möchte ich

ganz besonders herzlich Herrn Prof. Dr. H.J. D e l für die Anregung und stetige Förderung der vorliegenden Arbeit und für die vielen wertvollen Diskussionen und Gespräche,

Herrn Dr. G. T o m a n d l für die Überlassung von Rechenprogrammen und seine ständige Bereitschaft zu klärenden Diskussionen,

allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffwissenschaften III, besonders aber Herrn L a c h e n m a y r für die vielen hilfreichen Gespräche sowie Frau P i p e r und Frau E n g e l h a r d t , den Herren K e r n , S a n d n e r und S c h r e i e r aus der Werkstatt und Herrn B r a u n ,

der Firma Rosenthal Technik AG, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. S t ä r k und Herrn Ing. S c h e l t e r für die klärenden Gespräche und die Unterstützung bei der Durchführung der elektrischen Messungen,

weiterhin

Herrn Dr. B a s t i u s , Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen,
Herrn Dr. R a u s c h e n f e l s , Firma Dyckerhoff,
Herrn H o e r n i c k e , Firma Stettner und
dem Institut für Anorganische Chemie II für die Bereitstellung von Meßeinrichtungen, sowie
Herrn Dr. H o p p e r t , Firma Draloric, für die Überlassung von synthetischen BaTiO_3 - Rohstoffen.

LEBENS LAUF

- 24.09.1951 geboren in Frankfurt am Main als Tochter von
Georg Ravior und dessen Ehefrau Klara, geb. Reiners
- 1958 - 62 Volksschule in Neu - Isenburg
- 1962 - 70 Goethe-Schule (Gymnasium) in Neu - Isenburg
naturwissenschaftlicher Zweig
- 15.07.1970 Reifeprüfung
- 1970 - 75 Mineralogie - Studium an der Philipps-Universität
in Marburg an der Lahn
- 10.08.1975 Diplom - Mineralogen - Hauptprüfung
Thema: "Untersuchungen zur Stabilität von synthetischen
und natürlichen eisenhaltigen Anthophylliten".
- 1975 - 80 Doktorandin am Institut für Werkstoffwissenschaften,
Lehrstuhl III (Glas und Keramik) der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791